LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE



A LA MÊME LIBRAIRIE

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

CHIMIE APPLIQUÉE A L'AGRICULTURE, précis des leçons professées depuis 1852 jusqu'à 1862, sur différents sujets d'agriculture. 3 volumes in-18 jésus (1862). Prix, br... 10 »

Ouvrage honoré de la souscription de Son Exc. M. le Ministre de l'Instruction publique pour les bibliothèques scolaires.

PETIT COURS DE CHIMIE AGRICOLE, à l'usage des écoles primaires. 1 volume grand in-18; figures dans le texte. Prix, br.. 1 25

— Cartonné.. 1 40

Ouvrage autorisé par Son Exc. M. le Ministre de l'Instruction publique.

Cet ouvrage contient au bas des pages une instruction perpétuelle à l'usage des maîtres.

CORBEIL, typ. et stér. de CRETÉ.

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

PAR

M. F. MALAGUTI

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT
DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE RENNES
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR, ETC., ETC.

TROISIÈME ÉDITION

CORRIGÉE ET AUGMENTÉE

DEUXIÈME VOLUME

PARIS

DEZOBRY, Fd TANDOU ET Cie, LIB.-ÉDITEURS

RUE DES ÉCOLES, 78

1863

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

DEUXIÈME PARTIE

XXVIIe LEÇON

COMPOSÉS SALINS AMMONIACAUX

SOMMAIRE. — 340. Analogie entre les sels ammoniacaux et les sels métalliques. — 341. Théorie de l'*ammonium*. — 342. *Amalgame d'ammonium*. — 343. Caractères généraux des combinaisons salines ammoniacales.— 344. Préparation et propriétés des *sulfhydrates d'ammoniaque*.—345. Préparation du *chlorhydrate d'ammoniaque*. — 346. Propriétés et usages du chlorhydrate d'ammoniaque. — 346 *bis*. Préparation, propriétés et usages du *fluorhydrate d'ammoniaque*. — 347. Propriétés du *sulfate d'ammoniaque*. — 348. Préparation, propriétés et usages de l'*azotate d'ammoniaque*. — 349. Préparation et propriétés des *phosphates ammoniacaux*. — 350. Préparation, propriétés et usages des *carbonates ammoniacaux*. — RÉSUMÉ.

340. Analogie entre les sels ammoniacaux et les sels métalliques. — Si nous commençons l'étude spéciale des métaux et de leurs principaux composés par l'examen des combinaisons salines ammoniacales, c'est qu'il existe une relation si rapprochée entre ces deux classes de corps, que l'on ne saurait les étudier séparément. Ainsi, on peut remplacer l'oxyde des sels ordinaires par l'ammoniaque aussi bien que par un autre oxyde : cependant, il faut ne pas oublier que l'ammoniaque qui remplace un oxyde n'est pas telle que nous l'avons connue en étudiant l'azote : elle n'agit à la manière d'un oxyde métallique qu'autant qu'elle se trouve associée aux éléments de l'eau.

Qu'on fasse agir le gaz ammoniac sec sur un acide anhydre, on n'aura pas un sel proprement dit; et si c'est sur un acide hydraté, on obtiendra un sel, mais l'eau qui hydratait l'acide restera dans le nouveau composé; enfin, si l'on met du gaz ammoniac en contact avec un hydracide, les deux corps se combineront sans que rien s'élimine. Donnons un exemple, en comparant la manière dont se comportent à l'égard des acides le gaz ammoniac et l'oxyde de barium :

	Gaz ammoniac $= AzH^3$.	Oxyde de barium $= BaO$.
Avec acide sulfurique anhydre..	$AzH^3 + SO^3 = AzH^3SO^3$.........	$BaO + SO^3 = BaO,SO^3$
Avec acide sulfurique normal...	$AzH^3 + HO,SO^3 = AzH^3,HO,SO^3$.	$BaO + HO,SO^3 = BaO,SO^3 + HO$
Avec acide chlorhydrique..	$AzH^3 + HCl = AzH^3,HCl$........	$BaO + HCl = BaCl + HO$

De ces trois réactions, la première paraît la même dans les deux cas; néanmoins le corps que l'on obtient par la combinaison directe du gaz ammoniac et de l'acide sulfurique anhydre n'est point un sel, tandis que le produit de la combinaison de ce même acide avec l'oxyde de barium est le sulfate de baryte ordinaire; si bien que l'on peut remplacer ce dernier oxyde par un autre oxyde, et avoir toujours un sel, tandis que le premier composé ammoniacal ne se prête à aucun échange. Les deux autres réactions présentent cette différence remarquable que, lorsqu'elles s'effectuent avec l'oxyde de barium, il y a toujours élimination d'une molécule d'eau; tandis que rien ne s'élimine, et la combinaison est directe, lorsqu'elles ont lieu avec le gaz ammoniac. Il est donc évident que l'analogie entre les oxydes et l'ammoniaque n'existe qu'autant que cette dernière est combinée avec les éléments de l'eau. Ce n'est pas AzH^3, mais bien AzH^4O ou AzH^3,HO qui est comparable à une base ordinaire.

341. Théorie de l'ammonium. — Ce fait a donné lieu à la supposition que l'ammoniaque, plus les éléments d'une molécule d'eau, constituent un véritable oxyde métallique dont le radical serait AzH^4, c'est-à-dire l'*ammonium.*

Cette hypothèse, dont on a déjà dit quelques mots en parlant de l'ammoniaque (104), a pour elle l'avantage de rendre parfaitement comparables les combinaisons métalliques ordinaires avec les combinaisons ammoniacales; de plus, elle simplifie

beaucoup les formules de ces dernières. En effet, si l'on applique un symbole au prétendu ammonium, comme on en applique un à tous les autres métaux, ces deux sortes de composés seront représentés par des formules semblables. Adoptons donc le signe $Am = (AzH^4)$ pour représenter l'ammonium, et comparons :

	COMPOSÉS AMMONIACAUX d'après la formule ordinaire.	COMPOSÉS AMMONIACAUX formulés d'après la théorie de l'*ammonium*.	COMPOSÉS métalliques correspondants.	
Sulfate d'ammoniaque.......	AzH^3,HO,SO^3...	AmO,SO^3........	MO,SO	Sulfate métallique.
Hydrochlorate d'ammoniaque.	AzH^3,HCl......	$AmCl$	MCl.........	Chlorure métallique.
Hydrosulfate d'ammoniaque..	AzH^3,HS.......	AmS............	MS.....	Sulfure métallique.
Hydrosulfate sulfuré d'ammoniaque.	AzH^3,HS,S.....	AmS^2...........	MS^2.........	Bisulfure métallique.
Hydrochlorate d'ammoniaque et de platine.	$AzH^3,HCl,PtCl^2$.	$AmCl,PtCl^2$......	$MCl,PtCl^2$....	Chlorure double de platine et d'un autre métal.

Il serait aisé de multiplier les exemples, mais ceux-là suffiront pour prouver combien l'hypothèse de l'ammonium facilite et simplifie. Ajoutons qu'il y a des faits qui lui donnent presque le caractère d'une réalité. Plusieurs sels de potasse sont isomorphes avec les sels ammoniacaux correspondants, fait parfaitement concevable si l'on admet dans ces derniers la présence d'un métal; il n'en est pas tout à fait de même si l'on y admet tout simplement de l'eau et de l'ammoniaque. On peut bien penser que les éléments de ces deux corps, une fois groupés ensemble, constituent une molécule capable de jouer le rôle d'une base; cependant cette conception, il faut en convenir, admet la possibilité de l'isomorphisme, mais n'établit pas une analogie évidente entre les deux molécules isomorphes comme le fait la théorie de l'ammonium.

342. **Amalgame d'ammonium.** — On n'a jamais isolé ce prétendu métal; toutefois on connaît une combinaison de mercure, d'ammoniaque et d'hydrogène qui a l'aspect d'un amalgame; sa composition est telle, qu'abstraction faite du mercure, pour chaque équivalent d'ammoniaque, elle en renferme un d'hydrogène; or, l'ammonium serait précisément composé d'a-

près ces proportions. Il est vrai que l'on pourrait considérer cette combinaison comme étant un hydrure ammoniacal de mercure; mais il n'en est pas moins remarquable que deux gaz (l'hydrogène et le gaz ammoniac), en se combinant, donnent naissance à un corps doué de tous les caractères d'un composé métallique. Pour obtenir cet amalgame, on introduit un peu de mercure dans une coupelle de sel ammoniac légèrement humide. On dépose cette coupelle sur une lame de platine communiquant par un fil métallique avec le pôle positif d'une pile formée par quelques éléments de Bunsen. Dès que l'extrémité du rhéophore négatif sera plongée dans le mercure, et que le circuit sera par conséquent fermé, le métal augmentera notablement de volume et prendra une consistance butyreuse, semblable à celle qui est propre aux amalgames des métaux alcalins, tels que potassium, sodium, etc. (*fig.* 130).

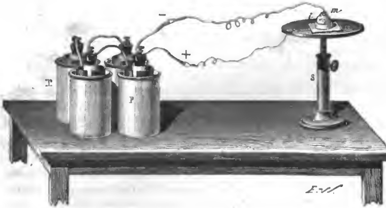


Fig. 130. — Préparation de l'amalgame d'ammonium par la pile.

P, P éléments de Bunsen.
a lame de platine communiquant avec la pile par le rhéophore positif.
i coupelle humide de sel ammoniac : elle repose sur la lame de platine *a*.
m amalgame d'ammonium dans lequel plonge le rhéophore négatif.
s support.

Il est évident que le sel ammoniac formé d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique (AzH^3,HCl), ou bien encore d'ammonium et de chlore (AzH^4,Cl), se décompose sous l'influence de l'électricité : le chlore, élément négatif, se porte au pôle positif, tandis que l'ammoniaque et l'hydrogène, ou l'ammonium ($AzH^4 = Am$), se porte au pôle négatif où il trouve du mercure avec lequel

il se combine, pour former un corps ayant l'aspect d'un amalgame.

On peut obtenir le même résultat sans le concours de l'électricité. On introduit dans un tube un peu de mercure et un fragment de potassium ; on chauffe les deux métaux à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin : un bruit sec annoncera qu'ils se sont alliés ; on attend que le tube soit refroidi pour y verser une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque ; on bouche le tube avec le doigt et l'on agite : à l'instant même le mercure augmente considérablement de volume ; sa consistance devient butyracée tout en conservant son aspect métallique ; on dirait qu'il ne s'est épaissi que parce qu'il a dissous un autre métal.

Expliquons cette expérience d'après deux points de vue différents, dont l'un sera celui de la théorie de l'ammonium. Supposons que l'hydrochlorate d'ammoniaque soit composé d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique (AzH^3,HCl) : dès que ce corps est mis en contact avec l'amalgame de potassium, il cède son chlore à ce métal, tandis que l'ammoniaque et l'hydrogène se combinent avec le mercure.

$$\underbrace{HgK}_{\text{Amalgame de potassium.}} + \underbrace{AzH^3,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{AzH^3,Hg,H}_{\text{Hydrure ammoniacal de mercure.}}$$

Supposons maintenant que l'hydrochlorate d'ammoniaque soit composé d'ammonium et de chlore ; appelons-le, par conséquent, chlorure d'ammonium. Lorsque ce corps est mis en contact avec l'amalgame de potassium, il se passe un phénomène de double échange : le potassium prend le chlore, le mercure prend l'ammonium et forme un nouvel amalgame :

$$\underbrace{HgK}_{\text{Amalgame de potassinm.}} + \underbrace{AmCl}_{\text{Chlorure d'ammonium.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{HgAm}_{\text{Amalgame d'ammonium.}}$$

Quoi qu'il en soit, ce corps à aspect métallique, qu'on appellera amalgame d'ammonium ou bien *hydrure ammoniacal de mercure*, selon que l'on adopte ou non la théorie qui nous occupe, cristallise en cubes, est trois fois plus dense que l'eau, se décompose facilement, au contact de l'air et à la température ordinaire, en gaz ammoniac, hydrogène et mercure. Il se décompose de la

même manière dans le sein de l'eau, ce qu'on démontre dans les cours en couvrant une capsule où se trouve l'amalgame avec une éprouvette remplie d'eau distillée. Peu à peu de l'hydrogène se réunira au haut de l'éprouvette, l'eau deviendra ammoniacale et dans la capsule on ne trouvera plus que du mercure. L'alcool et l'éther le décomposent de la même manière; l'acide chlorhydrique lui enlève l'ammoniaque et met en liberté le mercure et l'hydrogène. Soumis à un froid de 90 degrés, il devient stable, dur et cassant comme de la fonte, mais dès qu'il revient à la température ordinaire, il commence aussitôt à se décomposer. (GROVE.)

D'après l'analyse de Gay-Lussac et Thenard, la quantité d'ammoniaque et d'hydrogène contenue dans ce corps est très-faible relativement à la quantité de mercure, mais le volume du gaz ammoniac est le double du volume de l'hydrogène; preuve que le mercure se trouve combiné à $H^3Az + H$ et que c'est à ces gaz qu'il emprunte la propriété de conserver son aspect métallique.

Ainsi, cette hypothèse de l'ammonium, qui aplanit tant de difficultés, anéantit tant d'anomalies et fait de si heureux rapprochements, va devenir presque une réalité. Lorsque nous étudierons les substances dites organiques, nous verrons des faits qui prouveront que, quand même on ne parviendrait jamais à isoler l'ammonium, il faudrait l'attribuer moins à ce qu'il est une fiction qu'à sa grande instabilité.

Toutefois, pour ne pas distraire notre esprit des faits apparents, nous ne considérerons, pour le moment, l'ammoniaque comme une base que lorsqu'elle sera associée aux éléments de l'eau. Nous attendrons d'être plus familiarisés avec la discussion des faits et les spéculations théoriques des chimistes pour admettre, sans inconvénient, que l'ammoniaque mise en présence, par exemple, de l'acide chlorhydrique lui enlève l'hydrogène pour former avec ce gaz de l'ammonium qui restera combiné au chlore au lieu de donner naissance purement et simplement à du chlorhydrate d'ammoniaque.

On conçoit d'ailleurs sans peine que les éléments de l'ammoniaque et de l'eau, réunis ensemble, forment un groupe doué de la faculté de jouer le rôle d'oxyde ou de base; quant à l'isomorphisme des sels potassiques et des sels ammoniacaux, il n'a pas plus lieu de nous surprendre que l'isomorphisme des cyanures et des chlorures. Il est aussi étrange de voir le cyanogène jouer le

rôle d'un corps simple que de voir l'eau et l'ammoniaque réunis jouer celui d'une base. Restons donc rapprochés de la nature le plus que nous pouvons, et de même que nous avons dit qu'un sel est une combinaison d'une base et d'un acide par cela seul que nous formons des sels en associant directement ces deux sortes de composés, disons aussi que l'ammoniaque et l'eau réunies constituent une base par cela seul que l'expérience immédiate et directe nous le prouve à chaque instant.

C'est donc en nous mettant à ce point de vue que nous croyons devoir commencer, par les combinaisons ammoniacales, l'étude spéciale des combinaisons métalliques proprement dites.

343. **Caractères généraux des combinaisons salines ammoniacales.** — Tout composé salin ammoniacal est volatil ou altérable par la chaleur. Toute substance qui renfermera de l'ammoniaque l'abandonnera si on la met en contact avec une base soluble. La plupart des combinaisons ammoniacales étant solubles dans l'eau, on pourra les reconnaître au moyen du chlorure de platine : ce réactif donne lieu à un dépôt jaune caractéristique.

En se souvenant de ces trois faits, on n'aura pas de peine à reconnaître si une substance donnée renferme de l'ammoniaque.

Ainsi, les combinaisons de l'ammoniaque avec les hydracides sont toutes volatiles. Ce que l'on appelle le *sel ammoniac* ou *hydrochlorate d'ammoniaque* peut être distillé complétement sans subir la moindre altération ; mais la distillation décompose tous les oxysels à base d'ammoniaque, excepté ceux dont les acides sont gazeux. Donc le sulfite et les différents carbonates d'ammoniaque peuvent être distillés sans éprouver une décomposition profonde, tandis que le sulfate, l'azotate, le phosphate seront complétement décomposés.

Parmi les sels ammoniacaux à acide organique, on en trouve qui, distillés, abandonnent de l'eau et se transforment en un nouveau corps désigné par le nom générique d'*amide ;* mais, en général, tous les sels à acide organique et appartenant à l'espèce ammoniacale sont décomposés par la chaleur. N'oublions pas que, pour les sels, l'acide constitue le genre, et la base l'espèce.

Si l'on verse dans la dissolution d'un sel quelconque d'ammoniaque un peu de potasse, ou un alcali quelconque, bientôt on s'apercevra à l'odeur que l'ammoniaque se dégage. Ce caractère

est tellement commode à constater, que l'on s'en sert ordinairement pour découvrir des traces d'ammoniaque, traces qui échapperaient aux autres réactifs. Voici comment on opère : on triture ensemble, dans une petite capsule évasée, un peu de sel ammoniacal et de chaux vive ; on humecte ensuite le mélange avec un peu d'eau : en approchant de ce mélange l'extrémité d'une baguette, qui viendrait d'être trempée dans l'acide chlorhydrique un peu étendu d'eau, on verra se dégager des fumées blanches qui seront d'autant plus épaisses, qu'elles seront plus près de la baguette mouillée. Ce phénomène tient à ce que la chaux, qui est un peu soluble, chasse l'ammoniaque ; ce gaz rencontre la vapeur acide qui s'élève sans cesse de la baguette humide et forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque qui, étant un corps solide, se précipite et produit le phénomène de la fumée. Tout autre acide dont la tension de la vapeur est assez forte, peut servir à faire l'expérience.

La troisième réaction propre aux sels ammoniacaux est fournie, on l'a déjà dit, par le chlorure de platine. Ce réactif, versé dans les dissolutions ammoniacales, forme un chlorure double de platine et d'ammoniaque ($AzH^3HCl,PlCl^2$) qui, étant insoluble, se dépose sous la forme d'une poussière caractérisée par sa belle couleur jaune. Cette réaction n'est suffisante qu'autant qu'elle est contrôlée par celle produite par les alcalis, car les sels de potasse donnent lieu, avec le même réactif, à un dépôt également jaune. En somme, si l'on n'a que très-peu de matière, il faut employer la chaux ; sinon, ce devra être la potasse ou la soude : les fumées blanches dans un cas, l'odeur dans l'autre, feront disparaître toute incertitude.

Tous les oxydes dont la formule est MO ou M^2O décomposent les sels ammoniacaux et font dégager de l'ammoniaque. (Rose.) L'hydrochlorate d'ammoniaque se prête très-bien à cette expérience, qui consiste à chauffer, sur une lampe à esprit-de-vin, un matras d'essai contenant un mélange de sel ammoniac et d'oxyde de zinc, par exemple, et à tenir suspendue sur l'ouverture du matras une bande humide de papier rouge de tournesol : le papier réactif bleuira. Les oxydes, dont la formule est M^2O^3, ne décomposent pas les sels ammoniacaux.

Bien que les combinaisons ammoniacales soient très-nombreuses, nous nous bornerons aux suivantes, attendu qu'elles sont les plus employées, soit dans les laboratoires, soit dans les arts.

1° Sulfhydrates d'ammoniaque.
2° Chlorhydrate d'ammoniaque.
3° Fluorhydrate d'ammoniaque.
4° Sulfate d'ammoniaque.
5° Azotate d'ammoniaque.
6° Phosphate d'ammoniaque.
7° Carbonate d'ammoniaque.

SULFHYDRATES D'AMMONIAQUE.

$AzH^3,HS = 34$ ou 425.
$AzH^3,2HS = 51$ ou $637,5$.

344. Préparation et propriétés des sulfhydrates d'ammoniaque. — En mêlant volumes égaux de gaz sulfhydrique et de gaz ammoniac, on obtient un produit jaune très-volatil, le bisulfhydrate d'ammoniaque ($AzH^3,2HS$) formé par :

Ammoniaque...........	33,33
Acide sulfhydrique.......	66,67
	100,00

Pour nous rendre compte de sa formation, souvenons-nous que l'équivalent du gaz ammoniac correspond à 4 volumes, et celui du gaz acide hydrosulfurique, à 2 : ainsi donc, en réunissant des volumes égaux de ces deux gaz, c'est comme si l'on mêlait un équivalent du premier avec deux du second. Si l'on opère à une basse température et avec un excès de gaz ammoniac, il se forme le sulfhydrate simple (AzH^3,HS) en belles lames cristallines ou en aiguilles blanches très-volatiles ; mais ce corps est éphémère et se décompose dès que la température s'élève. Il renferme :

Ammoniaque...........	49,99
Acide hydrosulfurique....	50,01
	100,00

C'est moins sur ces produits à l'état solide qu'on doit fixer son attention que sur leurs dissolutions aqueuses : sous cette forme, ils sont des réactifs très-précieux. Qu'on étende d'eau distillée une quantité quelconque d'ammoniaque liquide, et qu'on la sature de gaz sulfhydrique, en la faisant traverser par un courant de ce gaz jusqu'à refus, on aura ainsi une dissolution de bisulfhydrate ammoniacal ($AzH^3,2HS$) : ajoute-t-on à celle-ci une nouvelle quantité d'ammoniaque égale à la première, on la

transformera en une dissolution de simple sulfhydrate (AzH^3,HS). C'est surtout cette dernière combinaison qui est souvent employée dans les laboratoires. Ce réactif décompose tous les sels, dont les métaux appartiennent aux quatre dernières sections, et il produit dans leurs dissolutions un précipité de sulfures métalliques : or, parmi ces sulfures, on en trouve qui se distinguent par leur couleur, d'autres parce qu'ils se redissolvent, par suite d'une longue digestion, dans un excès de réactif précipitant. On conçoit donc combien l'hydrosulfate d'ammoniaque peut être utile dans les analyses, soit pour reconnaître certains sulfures, soit pour en séparer d'autres qui seraient engagés dans des mélanges. Les sulfures métalliques qui ont la propriété de se redissoudre sont ceux de vanadium, d'étain, d'antimoine, de tungstène, de molybdène, d'or et de platine. Les oxydes de tous ces métaux jouant en général le rôle d'acides, leurs sulfures doivent être des sulfacides : leurs dissolutions dans le sulfhydrate d'ammoniaque ne sont donc que des dissolutions de sulfosels, dont la base est le sulfhydrate d'ammoniaque même.

On ne peut pas conserver longtemps les sulfhydrates ammoniacaux dans des flacons que l'on ouvre souvent. D'abord incolores, ils deviennent jaunes à mesure qu'ils vieillissent : cela tient à ce qu'ils se décomposent sous l'influence de l'air ; une portion de l'ammoniaque se dégage, l'hydrogène sulfuré met en liberté du soufre qui se dissout dans la portion de sulfhydrate non décomposée et la jaunit. On a observé que ces réactifs, enrichis de soufre, dissolvent mieux les sulfures métalliques que lorsqu'ils sont à leur état normal. Toujours fétides, ils le deviennent davantage en vieillissant : c'est à leur présence qu'est due en partie l'odeur désagréable des vidanges. Ils sont vénéneux.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

$AzH^3,HCl = 53,50$ ou $668,75$.

345. **Préparation du chlorhydrate d'ammoniaque.**— Des volumes égaux de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniac donnent naissance, en se combinant, au *chlorhydrate d'ammoniaque* connu ordinairement sous le nom de *sel ammoniac*. Comme l'équivalent de chacun des deux gaz est représenté par le même nombre de volumes (= 4), on peut dire que le chlor-

hydrate d'ammoniaque est formé d'un équivalent de gaz ammoniac et d'un équivalent de gaz chlorhydrique. La formule de ce composé sera donc AzH^3,HCl, et sa composition sera représentée par :

Ammoniaque............	31,77
Acide chlorhydrique......	68,23
	100,00

On le trouve dans le commerce sous la forme de masses blanches translucides, à cassure fibreuse, douées d'une certaine flexibilité et difficiles à réduire en poudre. Cet aspect et cette flexibilité tiennent à ce que les cristaux élémentaires du sel ammoniac s'accolent les uns aux autres par leurs angles, et prennent la forme apparente d'une aiguille. Beaucoup de ces aiguilles réunies constituent un tout quelque peu flexible, qui paraît formé par des prismes très-déliés ; cependant la forme des cristaux élémentaires est celle d'un octaèdre régulier.

Autrefois, tout le sel ammoniac que l'on consommait en Europe provenait de l'Égypte où on le tirait de la suie produite par la combustion de la fiente des chameaux. Aujourd'hui on est affranchi de ce tribut, et la France paie à bon marché ce sel qu'elle prépare elle-même par voie directe, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le carbonate d'ammoniaque. Il existe trois sources principales qui fournissent cette dernière substance :

1° La distillation des matières animales ;

2° Les urines provenant des vidanges ;

3° Les eaux de condensation des usines à gaz.

Toute matière animale distillée en vase clos, donne des produits empyreumatiques et du carbonate d'ammoniaque.

C'est encore ce même sel que l'urine contient, lorsque son *urée* a subi une transformation particulière, dont on parlera en son lieu.

La houille dégage aussi, quand on la distille, du carbonate et de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Comme ces deux sels sont volatils et solubles, on peut les séparer des autres produits de la distillation, en les faisant arriver dans l'eau qui les condense et les dissout. Ces différentes dissolutions (l'urine peut être considérée comme telle), traitées directement par l'acide chlorhydrique, fourniront du chlorhydrate d'ammoniaque. On n'aura plus qu'à

évaporer les masses liquides pour obtenir le sel cristallisé. On se sert de ce procédé dans les localités où le prix de l'acide chlorhydrique est très-peu élevé : lorsqu'il en est autrement, c'est en suivant une marche très-compliquée, mais très-ingénieuse, qu'on parvient à ce résultat.

On commence par mettre la dissolution de carbonate ammoniacal en contact avec du sulfate de chaux (plâtre) ; alors, une double décomposition ayant lieu, il se forme du carbonate de chaux (craie) qui se précipite, et du sulfate d'ammoniaque qui reste dans la liqueur. La dissolution de ce nouveau sel ammoniacal est concentrée par évaporation ; lorsqu'elle marque 19 à 20 degrés de l'aréomètre de Baumé, on la mêle avec une quantité équivalente de chlorure de sodium (sel marin). Par une évaporation rapide à la température de l'ébullition, il se dépose beaucoup de sulfate de soude : plus il s'en forme, plus la liqueur s'enrichit de chlorhydrate d'ammoniaque ; et comme la solubilité de ce dernier sel décroît à mesure que la température baisse, tandis que celle de l'autre augmente depuis 100 jusqu'à 33, il arrive que, par le refroidissement du liquide suffisamment concentré, le sel ammoniac se sépare et cristallise, tandis que le peu de sulfate de soude qui reste se maintient en dissolution.

Quel que soit le procédé auquel on donne la préférence, jamais le sel ammoniac obtenu en grand par voie humide n'est pur : il ne le devient qu'après avoir été soumis à la sublimation. A cet effet, on l'introduit dans des bouteilles de grès que l'on chauffe graduellement et avec précaution : le sel ammoniac se sublime et va se condenser dans la partie supérieure et moins chaude du vase.

Il est difficile de trouver du sel ammoniac ayant subi la sublimation, qui se volatilise sans laisser de résidu. Tantôt il reste une matière charbonneuse, tantôt un mélange de silice, de chlorure alcalin et d'oxychlorure de fer. Il est aussi difficile d'en trouver qui ne contienne des traces d'*ammoniaques composées*, dont la présence est cause de l'odeur particulière de l'ammoniaque du commerce, odeur qu'on ne trouve point à celle qui a été préparée avec du sel ammoniac pur.

Pour détruire les traces des ammoniaques composées, qui pourraient gêner dans des recherches délicates, M. Stas procède de la manière suivante :

Une dissolution bouillante et saturée de sel ammoniac, dépouillée de fer et d'autres métaux par l'hydrosulfate d'ammo-

niaque, est mêlée d'un vingtième de son volume d'acide azotique concentré. Le mélange est évaporé à l'abri de toute poussière organique. Le résidu, étant séché, est arrosé de nouveau d'une petite quantité d'acide azotique, et évaporé une deuxième fois à siccité. Les ammoniaques composées sont ainsi totalement détruites avec une quantité assez notable de sel ammoniac lui-même.

346. **Propriétés et usages du chlorhydrate d'ammoniaque.** — Le chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac a une réaction acide. Chauffé fortement, la réaction augmente ; car, amené à l'état de vapeur par une température élevée, il se décompose en petite proportion, en donnant naissance à de l'azote, à de l'hydrogène et à de l'acide chlorhydrique : c'est ce dernier corps qui, en se condensant avec la vapeur du sel non décomposé, en augmente l'acidité. (Stas.)

D'après M. Pebal, il paraîtrait que le sel ammoniac réduit en vapeur n'est plus qu'un mélange de gaz ammoniac et de gaz chlorhydrique, mélange qui passe de nouveau à l'état de combinaison dès que la température vient à baisser. En voici la preuve expérimentale :

On sait que la faculté de diffusion, ou la vitesse de passage au travers d'un diaphragme poreux, est très-différente suivant la nature des gaz, et qu'en général elle est en raison inverse de la racine carrée de leur densité (42). En partant de ce fait, M. Pebal a dirigé un courant d'hydrogène pur dans un vase contenant du sel ammoniac, et qui pouvait être chauffé à une température suffisante pour volatiliser ce composé. La disposition de l'appareil était telle que le mélange gazeux (hydrogène et vapeur de sel ammoniac) était forcé de sortir par deux tubes, dont l'un était libre, l'autre fermé par un tampon d'amiante placé dans la partie chauffée de l'appareil, et faisant fonction de diaphragme. A l'orifice des deux tubes il y avait des bandes de papier de tournesol destinées à indiquer la nature de la réaction du gaz qui se dégagerait.

Dès que le sel ammoniac a été réduit en vapeur, M. Pebal a remarqué que le gaz qui sortait par le tube fermé par un diaphragme en asbeste avait la réaction alcaline, et que celui qui se dégageait par le tube libre avait la réaction acide. La preuve de la décomposition du sel ammoniac était ici manifeste. Le gaz ammoniac, étant moins dense que le gaz chlorhydrique, a dû traverser plus rapidement le diaphragme, et dominer par consé-

quent dans le courant gazeux qui l'a franchi ; le gaz chlorhydrique a dû se trouver au contraire en excès en deçà du diaphragme et être entraîné par le tube libre.

Il paraît donc démontré par cette expérience que le sel ammoniac n'existe pas à l'état de vapeur, expérience dont on n'aurait pas parlé ici si elle ne tendait à expliquer pourquoi, contrairement à toutes les analogies, la molécule du sel ammoniac est représentée par 8 volumes au lieu de 4. C'est qu'en déterminant la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque, on opère en réalité sur un mélange de volumes égaux de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniac. Or, la molécule de chacun de ces gaz est représentée par 4 volumes.

Le sel ammoniac est soluble dans l'alcool, dans son poids d'eau bouillante, et dans 2,7 parties d'eau froide. Quand il fond dans l'eau, il produit beaucoup de froid, ce qui fait croire qu'il se dissout sans se combiner avec le dissolvant.

Chauffé avec quelques métaux de la 3e section, comme le zinc et le fer, il se décompose, donne naissance à un chlorure métallique, dégage d'abord de l'ammoniaque et de l'hydrogène, et, la température s'élevant, de l'hydrogène et de l'azote. Sous l'influence de la chaleur, tous les oxydes dont la formule générale est MO décomposent le chlorhydrate d'ammoniaque et déterminent un dégagement d'ammoniaque et d'eau. Beaucoup de sels qui ne sont pas décomposables par la chaleur, le deviennent en présence du sel ammoniac. Cette propriété mérite une attention particulière, car dans les analyses elle peut être une cause de mécomptes. D'après M. H. Rose, les sulfates alcalins et les sulfates terreux se décomposent en partie ou en totalité, selon les circonstances, et se transforment en chlorures; les arséniates et les phosphates alcalins donnent naissance à des chlorures de phosphore ou d'arsenic. En un mot, l'action du sel ammoniac sur les oxydes et les sels mérite toute l'attention des analystes.

Le chlorhydrate d'ammoniaque a une grande tendance à se combiner avec d'autres chlorures pour former des *chlorosels* où il joue le rôle de base. Il est fréquemment employé dans les laboratoires, et surtout à la fabrication de l'ammoniaque et du sesquicarbonate ammoniacal; on en fait quelques applications dans la teinture ; il sert spécialement au décapage des métaux, et en particulier du cuivre. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque est indispensable, surtout dans l'étamage, pour faire disparaître les oxydes qui peuvent se former pendant l'opération : les

oxydes, à mesure qu'ils prennent naissance, sont transformés en chlorures, et par conséquent volatilisés.

FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

$AzH^3,FlH = 37$ ou $462,65$.

346 *bis*. **Préparation, propriétés et usage du fluorhydrate d'ammoniaque.** — Pour obtenir du fluorhydrate d'ammoniaque on sursature, par de l'acide fluorhydrique du commerce, de l'ammoniaque à laquelle on ajoute un peu de carbonate et d'hydrosulfate d'ammoniaque ; on laisse reposer le tout dans un vase de verre, on filtre et on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à siccité dans une capsule de platine. Cette liqueur devient bientôt acide, et on est dans la nécessité d'y ajouter de temps en temps quelques cristaux de carbonate d'ammoniaque. Lorsque la dissolution commence à devenir pâteuse, on doit l'agiter avec une spatule de platine, et dès que la masse devient solide, il faut diviser avec soin toutes les agglomérations du sel au moyen d'une spatule ou d'une cuillère d'argent ou de platine, car, sans cette précaution, le sel est un peu déliquescent. Ce sel doit être conservé dans des récipients d'argent ou de platine ou de gutta-percha. (Rose.) Le fluorhydrate d'ammoniaque cristallise en prismes incolores qui fondent avant de se sublimer ; il est inaltérable à l'air, et attaque facilement le verre. Sa dissolution abandonne de l'ammoniaque en se concentrant, et laisse déposer des cristaux grenus de bifluorhydrate d'ammoniaque.

Nous n'aurions pas parlé de ce sel s'il n'était pas un moyen précieux d'analyser les silicates. Il suffit de les mêler avec 6 fois leur poids de fluorhydrate d'ammoniaque et de chauffer graduellement le mélange jusqu'au rouge dans un creuset de platine. C'est ainsi que tout l'acide silicique des silicates se volatilise sous la forme de fluorure de silicium.

SULFATE D'AMMONIAQUE.

$AzH^3HO,SO^3 = 66$ ou 825.

347. **Propriétés du sulfate d'ammoniaque.** — Le sulfate d'ammoniaque est un sel anhydre en cristaux incolores, isomorphes avec le sulfate de potasse : il se dissout dans deux par-

ties d'eau froide et dans une partie seulement d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool; il fond à 140°, et résiste à toute décomposition à 180°; au delà de cette température, il se convertit d'abord en bisulfate, et plus tard en bisulfite, en perdant de l'eau et de l'azote. Pour purifier ce sel, qu'on fabrique en grand en même temps que le sel ammoniac (345), on lui fait subir un léger grillage; de cette manière on le débarrasse des matières animales qu'il recèle. Le sel grillé est repris par de l'eau, et soumis à une ou plusieurs cristallisations. Sur 100 parties, il renferme :

Ammoniaque............	25,74
Eau....................	13,64
Acide sulfurique.........	60,62
	100,00

Le sulfate d'ammoniaque a une grande tendance à se combiner avec d'autres sulfates, et notamment avec ceux de fer, de manganèse, de zinc, de nickel et de cuivre.

Ce sel est peu employé dans les laboratoires, mais en revanche il semble appelé à jouer un grand rôle dans l'agriculture comme source d'azote. Les essais que l'on a faits jusqu'à présent font augurer favorablement de l'application des sels ammoniacaux à la fertilisation des terres.

MM. Versmann et Oppenheim ont trouvé que le sulfate d'ammoniaque est de tous les sels celui qui se prête le mieux à rendre non inflammables les tissus légers. De la mousseline, disent-ils, qu'on plonge dans une dissolution contenant 7 0/0 de sulfate d'ammoniaque cristallisé, et qu'on sèche sans avoir été préalablement tordue, n'est plus susceptible de flamber; ils ajoutent qu'au bout de six mois, ni le tissu ni la couleur dont il est imprégné n'ont subi la moindre altération. Seulement, les étoffes teintes en pourpre de garance doivent être séchées complétement à la température ordinaire. Le seul inconvénient que présente ce procédé, c'est que les étoffes imprégnées de sulfate d'ammoniaque ne supportent pas bien le fer à repasser qui, se trouvant attaqué, occasionne des taches de rouille (1).

1 Le tungstate de soude est le seul composé qui ne présente pas cet inconvénient. Les auteurs ajoutent à une dissolution de ce sel, marquant 19° Baumé, 3 0/0 de phosphate de soude.

AZOTATE D'AMMONIAQUE.

$AzH^3HO,AzO^5 = 80$ ou 1000.

348. **Préparation, propriétés et usages de l'azotate d'ammoniaque.** — Lorsqu'on traite une dissolution de carbonate d'ammoniaque par un très-léger excès d'acide azotique, et qu'on soumet à une douce évaporation le liquide, on obtient l'azotate d'ammoniaque en prismes hexagonaux semblables à ceux du nitre, et qui se composent :

d'Ammoniaque	21,25
d'Eau	11,25
d'Acide azotique.........	67,50
	100,00

Ce sel a une saveur fraîche et piquante ; il se dissout dans deux parties d'eau froide, et dans son propre poids d'eau bouillante : il est insoluble dans l'alcool, fond vers 200° et se décompose entre 240° et 250°, en donnant de l'eau et du protoxyde d'azote ($AzH^3HO,AzO^5 = 4HO + 2AzO$). Quelques cristaux projetés dans une capsule incandescente de platine fondent, et le liquide passe à l'état sphéroïdal : dès que la température diminue, on voit s'élever de la capsule une gerbe de feu. C'est une des belles expériences imaginées par M. Boutigny d'Évreux. D'après MM. Favre et Silbermann, il paraîtrait que dans l'expérience de M. Boutigny il se dégage d'abord du protoxyde et du bioxyde d'azote ; que le premier de ces deux gaz se décompose en azote et en oxygène ; l'oxygène devenu libre réagit sur le deutoxyde d'azote, le fait passer à l'état d'hypoazotide, que l'eau décomposera par la suite en bioxyde d'azote et en acide azotique. Aussi ont-ils vu des vapeurs rutilantes sortir du creuset incandescent où se décomposait l'azotate d'ammoniaque, et ont-ils trouvé de l'acide azotique dans l'eau où ils dirigeaient les produits gazeux de la décomposition.

D'après ces savants, l'incandescence que manifeste l'azotate d'ammoniaque, lorsqu'il est exposé à une température très-élevée, serait l'effet de la chaleur que dégage le protoxyde d'azote en se décomposant (98).

Lorsqu'on chauffe à 160° un mélange d'une partie d'azotate d'ammoniaque et de 10 parties d'acide sulfurique concentré, on

obtient du protoxyde d'azote, et si l'on chauffe seulement entre 90° et 120°, il distille de l'acide azotique. (PELOUZE.)

L'azotate d'ammoniaque est employé comme sel réfrigérant pour préparer les glaces : c'est peut-être le moyen le plus économique pour obtenir de basses températures, car en se dissolvant dans l'eau, ce sel ne s'altère pas : cependant l'azotate d'ammoniaque qui sert à la fabrication des glaces doit contenir un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, autrement, à la suite de cristallisations répétées, il perd un peu d'ammoniaque, devient acide, et il attaque alors les ustensiles métalliques. Il paraît qu'une légère addition de chlorhydrate d'ammoniaque lui donne de la stabilité. (ROUSSEAU.)

L'azotate d'ammoniaque sert aussi à la préparation du papier chimique pour la télégraphie, en en dissolvant 150 parties dans 100 parties d'eau, où se trouvent 5 parties de prussiate jaune de potasse. (POUGET-MAISONNEUVE.) M. Barral a montré la présence de l'azotate d'ammoniaque dans les eaux pluviales, et notamment dans celles d'orage. Si l'on parvenait à se procurer de ce sel à bon marché, aucune substance ne serait aussi fertilisante que lui, car il contient 35 p. 0/0 d'azote.

PHOSPHATES AMMONIACAUX.

Phosphate neutre d'ammoniaque...	$(AzH^3HO)^2,HO,PhO^5$	= 133 ou 1662,5.
Phosphate acide d'ammoniaque....	$AzH^3HO,(HO)^2,PhO^5$	= 116 ou 1450.
Phosphate basique d'ammoniaque..	$(AzH^3HO)^3,PhO^5$	= 150 ou 1875.

349. **Préparation et propriétés des phosphates ammoniacaux.** — Si l'on décompose le biphosphate de chaux (186) avec du carbonate d'ammoniaque, on obtient ce que l'on appelle communément le *phosphate neutre d'ammoniaque*, dont 100 parties contiennent :

Ammoniaque...........	25,56
Eau....................	20,29
Acide phosphorique.....	54,15
	100,00

La forme cristalline de ce sel est un prisme à quatre pans. Sa réaction est alcaline et sa saveur urineuse; il est insoluble dans l'alcool, soluble dans quatre parties d'eau froide, et dans une quantité beaucoup moins considérable d'eau bouillante. Si l'on fait bouillir sa dissolution aqueuse, il perd la moitié de son am-

moniaque et donne lieu à la formation d'une substance que l'on connaît sous le nom de *phosphate acide d'ammoniaque*, dans lequel on trouve :

Ammoniaque...........	14,65
Eau....................	23,27
Acide phosphorique......	62,08
	100,00

Si au lieu de faire bouillir cette dissolution on y fait arriver un courant de gaz ammoniac, on obtient alors le *phosphate basique d'ammoniaque*, dont voici la composition :

Ammoniaque...........	32,80
Eau....................	17,60
Acide phosphorique......	49,60
	100,00

Toutes ces dénominations sont inexactes, car ces trois phosphates sont également neutres ; en effet, on voit par la comparaison de leurs formules, que là où l'ammoniaque manque, on trouve de l'eau qui en joue le rôle ; de sorte que l'acide phosphorique est toujours combiné avec trois molécules de base. Ces trois phosphates exposés à une température élevée perdent leur ammoniaque et leur eau, et deviennent de l'acide métaphosphorique, acide qui, préparé de la sorte, n'est jamais très-pur. Pour l'obtenir à cet état, il faut le chauffer avec de l'acide azotique. De ces trois sels, le premier seul offre quelque intérêt parce qu'il est employé dans les laboratoires soit comme réactif, soit à la préparation des phosphates et de l'acide métaphosphorique.

Gay-Lussac proposa dans le temps de rendre incombustibles les tissus, en les imprégnant de phosphate d'ammoniaque. De pareils tissus fortement chauffés ne flambent pas, car enveloppés d'acide phosphorique, ils se trouvent à l'abri de l'air, et se comportent comme s'ils étaient chauffés en vase clos : ils se carboniseront, mais ne donneront pas de flamme. L'idée de Gay-Lussac a servi de point de départ pour arriver à la fabrication actuelle des tissus rendus incombustibles par les borates, le sulfate d'ammoniaque, le tungstate de soude.

CARBONATES AMMONIACAUX.

Sesquicarbonate d'ammoniaque.	$(AzH^3HO)^2,HO,3CO^2 + 2aq$	$=$ 145 ou 1812,5.
Bicarbonate d'ammoniaque.....	$AzH^3HO,HO,2CO^2$	$=$ 79 ou 987,5.

350. **Préparation, propriétés et usages des carbonates ammoniacaux.** — Quand on distille des matières animales, on obtient toujours du carbonate d'ammoniaque, souillé par des produits empyreumatiques, dont on peut se débarrasser au moyen de distillations réitérées. On obtient également du carbonate d'ammoniaque en chauffant dans une cornue de fonte un mélange formé d'une partie de carbonate de chaux (craie) et de deux parties d'hydrochlorate d'ammoniaque (sel ammoniac). Le sel préparé par l'un quelconque de ces deux procédés porte le nom de *carbonate d'ammoniaque des pharmaciens* ou de *sel volatil d'Angleterre.*

Ce produit est considéré comme du sesquicarbonate d'ammoniaque, mais il n'est qu'un mélange de sesquicarbonate et de bicarbonate : il a l'aspect d'une masse blanche, translucide, à texture fibreuse; il répand une odeur fortement ammoniacale, mais non désagréable; sa saveur est urineuse, sa réaction alcaline. Outre l'usage journalier qu'on en fait dans les laboratoires, la médecine l'emploie fréquemment : on s'en sert aussi dans la pâtisserie pour obtenir des pâtes très-poreuses.

Pour avoir le véritable sesquicarbonate, il faut dissoudre le carbonate d'ammoniaque du commerce dans de l'ammoniaque concentrée, et laisser cristalliser la liqueur. On aura ainsi des cristaux d'un grand volume, d'une transparence parfaite et dont la forme est celle d'un prisme droit rectangulaire, sur les angles duquel s'appuie l'octaèdre rhomboédrique correspondant. (H. Deville.) Malheureusement ces cristaux s'altèrent promptement en perdant de l'eau et de l'ammoniaque, et en se transformant en bicarbonate.

Voici leur composition, déterminée par M. H. Deville :

Ammoniaque............	23,5
Eau....................	31
Acide carbonique.........	45,5
	100,0

Le même chimiste prépare le bicarbonate d'ammoniaque, en saturant par de l'acide carbonique une solution concentrée de

sesquicarbonate d'ammoniaque. Il se dépose des cristaux magnifiques, inaltérables à l'air, et ayant la forme de prismes rhomboédriques non isomorphes avec le bicarbonate de potasse, ainsi qu'on l'avait prétendu. Ces cristaux sont formés :

d'Ammoniaque...........	21,5
d'Eau....................	22,8
d'Acide carbonique........	55,7
	100,0

Ce sel exhale une légère odeur ammoniacale, et se volatilise lentement sans perdre de sa transparence. Il est insoluble dans l'alcool, et soluble dans huit fois son poids d'eau froide.

On ne le connaîtrait que dans les laboratoires si, dans ces derniers temps, il n'avait été employé pour la préparation en grand du bicarbonate de soude.

RÉSUMÉ.

340. Les sels ammoniacaux et les sels métalliques proprement dits ont des caractères chimiques très-analogues, de façon que l'ammoniaque plus les éléments d'un équivalent d'eau ($AzH^3 + HO$) jouent exactement le rôle chimique d'un oxyde métallique basique (MO).

341-342. L'analogie chimique qui existe entre les sels métalliques ordinaires et les sels ammoniacaux a fait naître la *théorie de l'ammonium.* Cette théorie suppose que, dans les sels ammoniacaux, l'hydrogène de la molécule d'eau, qui leur est indispensable, se combine avec l'ammoniaque pour former l'*ammonium*, groupe moléculaire jouissant de toutes les propriétés chimiques d'un métal; et que l'oxygène de la même molécule d'eau se combine à l'ammonium et l'oxyde. On a alors AzH^4,O égal à MO. L'amalgame dit d'ammonium, formé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque, ayant l'aspect d'un amalgame métallique ordinaire, rend probable l'existence de l'ammonium quoiqu'on n'ait pas encore isolé ce métal.

343. Tous les sels ammoniacaux ont les trois caractères suivants : 1° ils sont volatilisés ou décomposés par la chaleur; 2° ils dégagent de l'ammoniaque quand on les mêle avec de la chaux humide; 3° leurs dissolutions donnent un précipité jaune lorsqu'on y verse du chlorure de platine. Le précipité est un chlorure double de platine et d'ammoniaque.

344. En saturant de l'ammoniaque liquide par de l'hydrogène sulfuré, on obtient une dissolution de *bisulfhydrate d'ammoniaque* ($AzH^3,2HS$) identique avec le bisulfhydrate solide qu'on prépare en mêlant sur le mercure des volumes égaux de gaz ammoniac et d'hydrogène sulfuré. Si à la dissolution ci-dessus on ajoute un volume égal d'ammoniaque, on aura le *sulfhydrate d'ammoniaque* dissous (AzH^3,HS), dont la composition est la même que celle du sulfhydrate d'ammoniaque cristallisé, que

l'on obtient en mêlant, à une basse température, de l'hydrogène sulfuré avec un excès de gaz ammoniac. Ce dernier composé est un excellent réactif pour les sels dont les métaux appartiennent aux quatre dernières sections.

345-346. Le *chlorhydrate d'ammoniaque* ou sel ammoniac (AzH^3,HCl) résulte de la combinaison de volumes égaux de gaz ammoniac et de gaz chlorhydrique. On prépare en grand le sel ammoniac en saturant par de l'acide chlorhydrique le carbonate d'ammoniaque qu'on trouve dans les produits de la distillation des matières animales, ou dans les liquides des vidanges, ou dans les eaux de condensation des usines à gaz; on le prépare aussi par double décomposition en chauffant un mélange de sulfate d'ammoniaque et de chlorure de sodium. Le sel ammoniac est décomposé par plusieurs métaux de la 3e section et par les oxydes de la formule MO : il décompose les sulfates alcalins et terreux et il les transforme partiellement en chlorures. Il est utilisé par les chimistes et les teinturiers et sert spécialement au décapage des métaux ; il facilite l'étamage du cuivre, en faisant disparaître, sous forme de chlorures, les oxydes qui se forment pendant l'opération.

346 *bis*. On prépare le fluorhydrate d'ammoniaque (AzH^3,FlH) en sursaturant avec de l'ammoniaque une dissolution d'acide fluorhydrique. Ce sel est un agent précieux pour attaquer les silicates.

347. Le *sulfate d'ammoniaque* (AzH^3HO,SO^3) est isomorphe avec le sulfate de potasse; il se décompose au delà de 180°. On le fabrique en même temps que le sel ammoniac, et on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau après l'avoir légèrement grillé. Le sulfate d'ammoniaque est très-fertilisant et peut rendre de grands services à l'agriculture.

348. On prépare l'*azotate d'ammoniaque* (AzH^3HO,AzO^5) en traitant le carbonate d'ammoniaque par l'acide azotique et en évaporant la dissolution. Il se décompose entre 240° et 250°, en donnant naissance à du protoxyde d'azote et à de l'eau. A une température beaucoup plus élevée, il se décompose en protoxyde et en bioxyde d'azote; mais le protoxyde, se décomposant à son tour, fait passer, par son oxygène, le bioxyde d'azote à l'état d'hypoazotide. L'azotate d'ammoniaque est très-employé comme sel réfrigérant. On en trouve dans les eaux pluviales et notamment dans celles d'orage.

349. On connaît trois phosphates d'ammoniaque, contenant une, deux et trois molécules d'ammoniaque. Celui qui en contient une seule est nommé *phosphate acide* ($AzH^3HO,(HO)^2,PhO^5$); celui qui en contient deux est appelé *phosphate neutre* [$(AzH^3HO)^2,HO,PhO^5$]; celui qui en contient trois porte le nom de *phosphate basique* [$(AzH^3HO)^3,PhO^5$]. Malgré ces dénominations différentes, ces trois sels sont chimiquement neutres, car l'acide phosphorique est toujours combiné avec trois molécules de base, à cela près que quelquefois l'ammoniaque est remplacée par de l'eau qui joue alors le rôle d'une base.

Le phosphate dit neutre est le seul qui soit employé dans les laboratoires.

350. L'acide carbonique se combine en deux proportions avec l'ammoniaque pour former un sesquicarbonate [$(AzH^3HO)^2,HO,3CO^2 + 2aq$] et un bicarbonate ($AzH^3HO,HO,2CO^2$). Le *carbonate d'ammoniaque* du com-

merce, ou sel *volatil d'Angleterre*, est un mélange de ces deux carbonates, qu'on ne peut obtenir isolés que par voie humide : le *sesquicarbonate*, en évaporant une dissolution de carbonate d'ammoniaque du commerce dans de l'ammoniaque liquide concentrée; le second ou le *bicarbonate*, en saturant par de l'acide carbonique une dissolution concentrée de sesquicarbonate.

Ces deux sels sont volatils, le bicarbonate moins que le sesquicarbonate; ils dégagent une odeur ammoniacale non désagréable. Le bicarbonate est employé à la fabrication du bicarbonate de soude; le mélange des deux carbonates, c'est-à-dire le carbonate d'ammoniaque du commerce, est employé dans les laboratoires, en médecine, et dans la pâtisserie pour rendre les pâtes poreuses.

XXVIIIe LEÇON

POTASSIUM ET SES COMPOSÉS BINAIRES

SOMMAIRE. — 351. Découverte du potassium. — 352. Extraction du potassium par le procédé de MM. Mareska et Donny. — 353. Purification du potassium. — 354. Propriétés du potassium. — 355. Préparation du *protoxyde de potassium hydraté* ou *potasse*. — 356. Préparation de la potasse très-pure par le procédé de M. Wöhler — 357. Propriétés et usages du protoxyde de potassium hydraté. — 358-359. Préparation, propriétés et usages du *monosulfure* et du *pentasulfure de potassium*. — 360. Préparation, propriétés et usages du *chlorure de potassium*. — 361. Préparation, propriétés et usages de l'*iodure de potassium*. — 362. Principaux moyens pour constater la pureté de l'iodure de potassium. — 363. Préparation, propriétés et usages du *bromure de potassium*. — 364. Analyse d'un mélange de chlorure, bromure et iodure de potassium. — 365. Préparation, propriétés et usages du *cyanure de potassium*. — 366. Preparation en grand du cyanure de potassium. — 367. Préparation, propriétés et usages du *sulfocyanure de potassium*. — RÉSUMÉ.

POTASSIUM.

K = 39 ou 487,5.

351. Découverte du potassium. — En 1807, Humphry Davy fit une de ses plus belles découvertes en prouvant que les *alcalis* et les *terres*, que l'on avait toujours considérés comme des corps simples, n'étaient que des métaux oxydés. Comme il s'était servi de l'électricité pour arriver à ce beau résultat, il serait difficile de dire quelle importance on donna à l'application de ce nouveau moyen, et ce qu'on en augura; les expérimentateurs se lancèrent à l'envi dans cette nouvelle voie, les uns pour vérifier, les autres pour perfectionner. La conséquence de cet empressement général fut que, pour isoler les métaux

alcalins et terreux on pouvait, au lieu de piles d'une puissance énorme et d'un usage dispendieux, se servir d'appareils très-simples et de matières de peu de valeur. Davy avait employé une forte pile électrique dont le rhéophore positif se terminait par une lame de platine sur laquelle reposait une coupelle faite avec de l'oxyde de potassium (potasse, pierre à cautère), et dont la cavité contenait un peu de mercure ; en plongeant dans ce métal l'extrémité du rhéophore négatif terminé par un fil en platine, la potasse se décomposa sous l'influence du courant électrique, son oxygène se porta sur la lame de platine, et son mé-

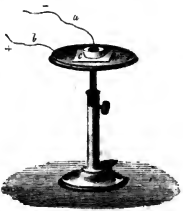


Fig. 131. — Décomposition de la potasse par le courant électrique.

a rhéophore négatif dont l'extrémité plonge dans le mercure contenu dans la coupelle de potasse *c*.
b rhéophore positif terminé par la lame de platine *p*.
c coupelle de potasse.
p lame de platine en communication avec le rhéophore *b*.

tal, le potassium, sur le mercure avec lequel il forma un amalgame consistant (*fig.* 131).

L'amalgame fut ensuite chauffé dans une cornue par où passait un courant d'azote : le mercure distilla et le nouveau métal resta comme résidu.

C'est le même procédé dont environ vingt ans plus tard d'autres chimistes se servirent pour obtenir l'amalgame d'ammonium (346).

Depuis Davy on a abandonné les moyens électriques, car ils sont fort peu productifs, et tout le potassium que l'on prépare aujourd'hui est tiré simplement d'un mélange de carbonate de

potasse et de charbon chauffé à une haute température.

Gay-Lussac et Thenard furent les premiers chimistes qui, en France, préparèrent le potassium très-pur par l'action réductrice du fer sur la potasse ; plus tard, M. Curaudau proposa un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon ; ce procédé fut modifié par M. Brunner, et ensuite par MM. Mareska et Donny. C'est le procédé de ces deux derniers savants que nous allons décrire.

352. **Extraction du potassium par le procédé de MM. Mareska et Donny.** — *a. Préparation du mélange.* Dans un grand creuset de fer, muni d'un couvercle perforé au centre, on introduit du tartre brut (*bitartrate de potasse impur*), et dans un fourneau à vent, on le chauffe graduellement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs inflammables. Pendant l'opération, sa masse se contracte ; ce qui permet d'ajouter de nouvelles portions de tartre ; mais on doit éviter de remuer et de tasser, *pour que le résidu soit léger et poreux.*

Au sortir du feu, le creuset est enveloppé d'un linge mouillé : de cette manière, le refroidissement est rapide, et la formation de cyanure de potassium est très-restreinte. Cette substance est défavorable à la réussite de l'opération.

Le creuset refroidi, on introduit son contenu, en morceaux de la grosseur d'une noisette, dans une cornue que nous allons décrire, et dont la capacité moyenne lui permettra d'en recevoir de 800 à 900 grammes.

En calcinant en vase clos de la crème de tartre, on obtient un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon : c'est par l'action réductive de cette dernière substance sur le carbonate que le potassium est rendu libre ; il est donc nécessaire que le charbon se trouve dans les proportions désirables pour que la réduction soit complète ; or, tout le tartre du commerce ne laisse pas, après calcination, un résidu à composition constante : c'est pourquo il importe de s'assurer, par un essai préalable, si, dans le résidu de la calcination, le charbon est approximativement au carbonate de potasse comme 1 est à 5,75 ; si ce rapport diffère beaucoup, on essaiera de nouveaux échantillons de tartre, et, au besoin, on en fera des mélanges dont les résidus offrent la composition convenable.

b. Forme et disposition de la cornue et de son récipient. La cornue où la réduction du mélange doit s'opérer, est une des bouteilles de fer battu dans lesquelles on expédie le mercure de l'Espagne,

et qui, au moyen d'une vis, s'adapte à un canon de fusil d'une longueur totale de 11 centimètres (fig. 132)[1]; à l'extrémité libre du canon s'engage un récipient ou condensateur imaginé par MM. Mareska et Donny, et qui consiste en une espèce de boîte allongée et aplatie, ouverte à ses deux extrémités et dont l'une



Fig. 132. — Bouteille à mercure servant de cornue.

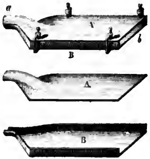


Fig. 133. — Condensateur de MM. Mareska et Donny.

AA partie supérieure du condensateur.
BB partie inférieure du condensateur.
a col du condensateur.
b ouverture du condensateur.

se termine en col arrondi pour pouvoir s'adapter au tuyau de la cornue (*fig.* 133).

Ce récipient ou condensateur est construit en fer laminé d'une épaisseur de 4 millimètres, sa longueur est de 30 centimètres; il a 12 centimètres de largeur sur une hauteur de 6 millimètres, non compris l'épaisseur des parois.

Le col *a* n'a qu'un centimètre de longueur, et son bord est taillé en biseau à l'intérieur, pour pouvoir s'appliquer exactement au bord du tuyau de la cornue qui, à l'extérieur, se termine également en biais. Le potassium condensé dans ce récipient s'en extrait facilement, toute la paroi supérieure, y compris la moitié du col, étant mobile et servant ainsi de couvercle. Pendant l'opération, le couvercle est maintenu fixe sur la boîte à l'aide de quatre vis de pression.

c. Fourneau. Le fourneau destiné à la préparation du potassium devra avoir un bon tirage. Il faudra aussi qu'il soit assez spacieux pour que l'on puisse disposer et maintenir facilement

[1] L'idée de faire servir ces bouteilles à la fabrication du potassium est de M. Brunner, qui par cela seul a attaché son nom à l'histoire de ce métal.

le combustible autour et au-dessous de la bouteille; la paroi antérieure sera peu épaisse. On le construira sur le devant en bonnes briques réfractaires qui seront placées sur champ et disposées de manière à laisser une ouverture circulaire de 14 centimètres ; un anneau de fer limitera intérieurement cette ouverture, et pendant l'opération elle sera fermée par une cloison de tôle, qui, dans son centre, est percée d'un trou pour le passage du col de la cornue.

Le combustible s'introduit par la partie supérieure du fourneau, que l'on ferme avec un couvercle de fer battu. La grille se compose de cinq barreaux de fer mobiles, qui ont chacun 25 millimètres d'épaisseur, et qui présentent entre eux un intervalle de 22 millimètres.

d. Marche de l'opération. En plaçant la bouteille dans le fourneau, il faut avoir soin de la soutenir au-dessus de la grille, au moyen de deux briques réfractaires coupées exprès et disposées de manière à diminuer le moins possible l'action du feu sur l'appareil. Le col de la cornue ne doit dépasser le fourneau que de 1 à 2 centimètres. Il importe que la bouteille soit bien placée sur les briques réfractaires, et qu'elle soit retenue et fixée par un peu de lut placé entre elle et la paroi supérieure du fourneau, afin d'empêcher que, pendant l'opération, elle ne soit refoulée toute entière dans l'intérieur du four.

Le tout étant ainsi disposé, on chauffe le fourneau graduellement, en le remplissant par couches alternatives de charbon allumé, de charbon froid et de coke.

Dès que la bouteille est parvenue au rouge obscur, on écarte les charbons pour en mettre à nu la paroi supérieure, et y répandre sur toute la longueur du borax vitrifié et pulvérisé qui, en fondant, s'étend sur toute sa surface et y forme un vernis beaucoup plus préservateur qu'un lut ordinaire.

Quand le borax est fondu, on ajoute de nouveau combustible, et lorsque le feu est devenu bien vif, on ne l'entretient plus qu'avec du coke.

Les premières vapeurs qui sortent par le col de la bouteille brûlent avec une flamme bleue, qui devient de plus en plus brillante et lumineuse, et qui, à la fin, est accompagnée d'une abondante fumée blanche due à de la potasse. Si, vers ce moment, on introduit une tige de fer dans l'intérieur du tuyau de communication, on y aperçoit une vapeur verte ; la tige se couvre rapidement de potassium, et si l'on jette celui-ci dans l'eau, il

brûle en présentant tous les caractères du potassium pur.

Ces phénomènes ne se produisent que lorsque la cornue est arrivée au rouge blanc, c'est-à-dire ordinairement après une heure et demie ou deux heures de feu. On adapte alors le condensateur, en le fixant sur un support de fer attaché à la maçonnerie du fourneau (*fig.* 134), et pour empêcher qu'il ne

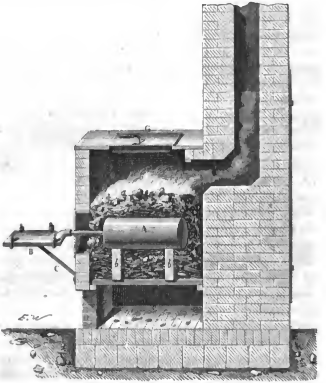


Fig. 134. — Appareil pour la préparation du potassium.

A bouteille de fer battu servant de cornue dont le col est engagé dans le condensateur ou récipient B.
B condensateur de MM. Mareska et Donny.
b, *b* briques réfractaires servant de support à la bouteille.
C support de fer scellé au fourneau et destiné à soutenir le condensateur B.
G couvercle de l'ouverture par où on introduit le combustible.

s'échauffe trop, on y applique un linge mouillé. On voit immédiatement une flamme se produire à l'extrémité libre et ouverte du condensateur, flamme qui en grande partie est produite par de l'oxyde de carbone. Lorsqu'elle cesse ou diminue sensible-

ment, c'est que le feu se ralentit, ou que le condensateur tend à s'obstruer; dans ce dernier cas on y introduit une tige de fer qu'on fait pénétrer jusque dans l'intérieur du tuyau de la bouteille.

C'est ordinairement au bout d'une demi-heure, à partir du moment où l'on a adapté le condensateur, que tout le potassium s'y accumule.

Le condensateur rempli de métal est immédiatement glissé dans un étui métallique, refroidi extérieurement, dans lequel se trouve de l'huile de naphte. Cette huile prend feu quelquefois, mais en couvrant l'étui avec son couvercle, la flamme s'éteint aussitôt.

Dès que le récipient sera refroidi, on le retire de l'étui, on l'ouvre, et l'on détache le potassium au moyen d'un ciseau, pour l'introduire dans des flacons de naphte.

Huit ou neuf cents grammes de tartre calciné rendent moyennement deux cents grammes de potassium impur.

353. **Purification du potassium.** — Malgré les apparences de pureté que présente le potassium brut, il n'est pas moins vrai qu'en s'oxydant dans l'eau, il la colore en rouge ou en jaune; qu'exposé au contact de l'air pendant quelque temps, ou bien encore conservé dans l'huile de naphte, il finit par noircir et par devenir *détonant* sous la moindre pression.

Pour prévenir tous ces inconvénients, on n'a qu'à distiller le potassium en prenant pour cornue une bouteille de fer battu pareille à celles qui servent à son extraction; toutefois, il est bon, avant d'y introduire le métal à distiller, d'y faire arriver un courant d'hydrogène, et de la chauffer; ce gaz réduira tout l'oxyde de fer qui en tapisse les parois intérieures, et le récipient se trouvera ainsi convenablement approprié pour la distillation.

A cet effet, on y introduit 500 à 600 grammes de potassium impur, et on y adapte un canon de fusil d'environ 27 centimètres de longueur, légèrement incliné sur l'axe de la bouteille. On place celle-ci à peu près horizontalement dans le fourneau, de manière que le tube le dépasse d'environ 10 centimètres, et que ce tube d'un côté et la bouteille de l'autre suivent chacun une direction descendante, en sens contraire à partir de leur point de réunion. L'extrémité du tube doit s'engager dans la tubulure d'une boîte rectangulaire de cuivre, d'environ 25 à 30 centimètres de hauteur, et dont la base aura 10 centimètres sur 18.

Cette boîte, munie d'un couvercle ordinaire, est percée, dans ses parois verticales les plus étroites, de deux ouvertures ou tubulures circulaires opposées l'une à l'autre et disposées de façon que leurs centres se trouvent sur une ligne inclinée, dont l'inclinaison corresponde à celle de l'axe du tube de fer adapté à la bouteille. L'extrémité libre de ce tube s'engage dans la tubulure la plus élevée de la boîte, où doit se trouver environ 1 ½ litre d'huile de naphte ; à la tubulure inférieure est adaptée une tige

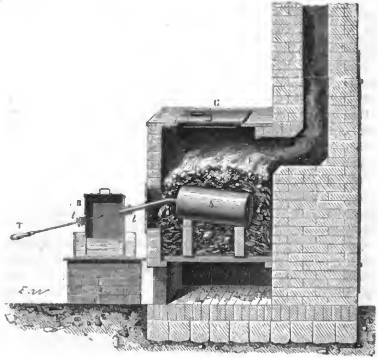


Fig. 135. — Appareil pour la purification du potassium.

A bouteille de fer battu.
B boîte-récipient à double tubulure *t*, *t*, et renfermant l'huile de naphte.
t, *t* tubulures dont les axes ont la même inclinaison.
T tige de dégorgement.

de fer, qui sert au besoin à dégorger le tube pendant la distillation (*fig.* 135).

Dès le commencement de l'opération, la partie du tube intermédiaire qui touche au fourneau se trouve à une température assez élevée, mais la partie qui s'engage dans le récipient est

presque froide, et les premières portions du potassium qui distillent pourraient s'y figer et l'obstruer ; on évite cet inconvénient, en chauffant, avec une forte lampe à esprit-de-vin, le bout extérieur du tube, jusqu'à ce que, par la durée de l'opération, il parvienne lui-même à une température qui rende inutile le concours de la lampe.

L'opération est terminée lorsque le tube cesse de rougir, bien qu'il ne soit pas obstrué et que la bouteille soit au rouge cerise.

Lorsque le potassium qu'on distille est très-impur ou que l'opération touche à sa fin, il se dégage des gaz inflammables auxquels il est nécessaire de frayer un passage par une ouverture pratiquée à cet effet dans le couvercle de la boîte-récipient.

Le potassium ainsi préparé est suffisamment pur pour la plupart des opérations chimiques, mais une seconde distillation rendrait sa pureté complète.

Nous sommes entré dans tous ces détails, que nous avons empruntés à MM. Mareska et Donny (voir tome XXXVI des *Annales de chimie et de physique*, page 143, troisième série), car l'extraction du potassium est encore une des opérations les plus délicates et les plus difficiles de la chimie.

La théorie de la préparation du potassium est très-simple. Le charbon enlève à l'acide carbonique la moitié de l'oxygène, et à l'oxyde de potassium la totalité : il produit d'une part, de l'oxyde de carbone, et, d'autre part, il rend libre le métal.

$$\underbrace{KO,CO^2}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{2C}_{\text{Carbone.}} = \underbrace{3CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{K}_{\text{Potassium.}}$$

Mais comme l'oxyde de carbone agit sur le potassium, il se forme des produits secondaires (croconates, rhodizonates alcalins), dont la théorie ne tient pas compte, et dont la présence explique le faible rendement de l'opération.

354. **Propriétés du potassium.** — Le potassium partage avec tous les autres métaux leurs propriétés les plus caractéristiques ; aussi a-t-il l'éclat particulier qui distingue cette classe de corps de celle des métalloïdes ; sa couleur, appréciée par le procédé de Bénédict Prevost, est bleu verdâtre ; il est mou et se laisse entamer par le couteau ; fraîchement coupé, il a l'éclat de l'argent, éclat qu'il perd bientôt quoiqu'il soit conservé dans le naphte ; il devient cassant lorsqu'on l'expose à une très-basse température, et sa cassure présente des indices de cristallisa-

tion ; sa densité est égale à 0,86, il fond à 58° et bout à la température du rouge sombre, en répandant une vapeur d'un vert magnifique. Dès qu'on introduit du potassium ou un composé potassique dans la flamme du gaz à éclairage, on voit paraître dans le spectre produit par cette flamme deux raies rouges correspondant aux raies A et B de Frauenhoffer, mais cette dernière est très-faible. Il apparaît aussi une troisième raie violette faible, près de la raie H (Bunsen et Kirchhoff). Ainsi donc ce métal, d'après l'analyse spectrale, est caractérisé par deux raies rouges et une raie violette.

Pendant longtemps on a cru que le potassium cristallisait dans le système cubique, mais, suivant M. Long, ses formes cristallines appartiennent au système prismatique à base carrée.

Le potassium, exposé à l'air, s'oxyde immédiatement ; il s'y conserverait si l'air était parfaitement sec : une fois oxydé, il attire l'humidité et se liquéfie ; plus tard, il absorbe l'acide carbonique. Cela explique pourquoi ce métal doit être conservé dans l'huile de naphte, substance qui, ne contenant pas d'oxygène, le préserve de l'oxydation : cela explique aussi pourquoi ce métal, jeté dans l'eau, la décompose à l'instant même, s'empare de son oxygène et met en liberté l'hydrogène qui s'enflamme aussitôt.

Quand on fait cette expérience, on remarque trois phénomènes : 1° flamme purpurine ; 2° mouvement rapide du métal ; 3° légère détonation stridente, quelques instants après que la flamme s'est éteinte. Expliquons ces trois faits. Nous venons de dire que ce métal mis en contact avec l'eau la décompose, s'empare de son oxygène, et que l'hydrogène se dégage. La flamme provient donc de ce dernier gaz qui brûle ; il brûle parce qu'il se trouve tout à coup porté à une haute température en présence de l'air : cela est si vrai, que si l'on fait arriver du potassium dans de l'eau contenue dans un tube rempli de mercure et par conséquent ne renfermant pas d'air, l'hydrogène deviendra également libre, mais il ne s'enflammera pas. Nous savons que l'hydrogène brûle avec une flamme jaune pâle : pourquoi donc la flamme que l'on remarque dans l'expérience est-elle purpurine ? C'est que dans la flamme il se trouve de la vapeur d'oxyde de potassium qui lui communique cette couleur particulière. Le premier de ces phénomènes expliqué, passons au second.

Le mouvement giratoire du métal tient à ce que ce métal même étant porté à une haute température (soit par l'oxydation

qui s'opère à sa surface, soit par la chaleur qu'il reçoit de l'hydrogène qui brûle autour de lui), fait passer à l'état sphéroïdal l'eau qu'il touche; dès lors il en est repoussé, et se trouve contraint par conséquent à faire toutes ces évolutions à la surface du liquide.

Le troisième phénomène se rattache en partie à l'état sphéroïdal de l'eau. Dès que l'oxydation ne s'effectue plus que sur une petite surface et que la chaleur dégagée ne l'emporte plus autant sur la portion qui est absorbée par l'eau, la température s'abaisse et la flamme s'éteint; la dernière portion de potassium se trouvant relativement refroidie, ne détermine plus l'état sphéroïdal de l'eau; le métal n'est donc plus repoussé, mais alors sa température, quoique moindre, est encore assez élevée pour transformer l'eau en vapeur : il doit arriver précisément ce qui arrive lorsqu'on plonge dans l'eau un fer chaud. Le bruit, cette espèce d'explosion, n'est que l'effet de la vaporisation instantanée de l'eau qui entoure la dernière portion du métal.

Nous sommes porté à croire que le potassium en vieillissant, peut devenir explosif lorsqu'il s'enflamme par son contact avec l'eau. Il nous est arrivé que du potassium qui pendant plusieurs années n'avait jamais donné lieu à des explosions, a commencé tout à coup à produire ce phénomène, dont nous dirons la cause probable en parlant du sodium. Il sera donc prudent de prendre des précautions pour ne pas être blessé lorsqu'on fera l'expérience dont nous venons de parler.

Le potassium a des affinités si énergiques qu'il enlève à presque tous les corps simples les éléments électro-négatifs avec lesquels ils se trouvent combinés. Aussi a-t-on obtenu nombre de métaux terreux (magnésium, aluminium, etc., etc.) en faisant agir à chaud le potassium sur leurs chlorures : les oxydes de l'azote, et les acides du bore, du carbone, du phosphore, etc., etc., sont décomposés par le potassium.

De toutes ces réactions, celle qui se passe entre le potassium et l'oxyde de carbone mérite une attention particulière.

Il est certain que ces deux corps peuvent se produire simultanément à une haute température; car s'il en était autrement, le potassium ne pourrait pas être extrait du carbonate de potasse par l'action du charbon sur ce sel. Cependant le potassium, à l'état solide ou liquide, réagit sur l'oxyde de carbone et s'altère; peut-être le gaz n'est-il qu'absorbé purement et simplement : quoi qu'il en soit, le métal change d'aspect, comme il est facile

de le constater en en chauffant un fragment dans une atmosphère d'oxyde de carbone (*fig.* 136).

Mais si dans la préparation du potassium on ne remarque pas cette réaction, il faut en conclure que dans les deux cas les circonstances ne sont pas les mêmes. Il est possible que dans l'extraction du métal, celui-ci ne se trouve pas en contact prolongé

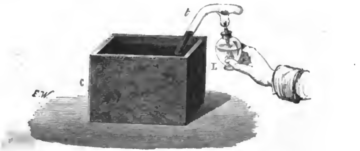


Fig. 136. — Action de l'oxyde de carbone sur le potassium.

C cuve à mercure.
t cloche courbe contenant de l'oxyde de carbone et un fragment de potassium.
L lampe à alcool.

avec une quantité relativement considérable de gaz, comme cela arrive dans une expérience de cours.

D'un autre côté, quand on fait arriver un mélange d'oxyde de carbone et de potassium en vapeur dans des récipients spacieux et refroidis, on ne trouve plus que du charbon et de la potasse. Dans ces circonstances, le potassium a donc réduit l'oxyde de carbone. Ce fait, observé par MM. Mareska et Donny, leur a donné l'idée d'adopter comme récipient de condensation, pour l'extraction du potassium, la boîte allongée et aplatie représentée par la figure 133. Il est évident que dans un pareil récipient, l'oxyde de carbone ne pourra jamais se trouver en excès par rapport au métal; aussi, depuis que les fabricants de potassium l'ont adopté, le rendement a augmenté d'une manière notable.

En résumé, le potassium, à la température de sa fusion, absorbe de l'oxyde de carbone ; à la température de l'ébullition, il le décompose : dans les deux cas, il importe que le gaz soit en excès. Si dans l'appareil (*fig.* 136) on remplace l'oxyde de carbone par du gaz ammoniac, on obtient un amidure de potassium AzH^2K et de l'hydrogène. Une seule des trois molécules de l'hydrogène constituant de l'ammoniaque est remplacée par une molécule de potassium. Cet amidure se décompose à une tem-

pérature supérieure à celle de sa formation, dégage de l'ammoniaque et laisse pour résidu de l'azoture de potassium. Si le métal est en excès, il se forme avec l'amidure une combinaison composée d'une molécule d'hydrogène et de 4 molécules de potassium (hydrure de potassium HK^4).

L'usage du potassium dans les laboratoires est moins fréquent qu'autrefois, car ce métal est toujours remplacé par le sodium, dont le prix est très-modéré.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU POTASSIUM

PROTOXYDE DE POTASSIUM HYDRATÉ.

$KO,HO = 56$ ou 700.

355. **Préparation du protoxyde de potassium hydraté.** — Ce que l'on appelle vulgairement *pierre à cautère* ou *potasse caustique* est le *protoxyde de potassium hydraté*, qu'on tire du carbonate de potasse. Pour bien saisir par quelle réaction la potasse devient libre, voyons ce qui se passe lorsque l'on verse de l'oxyde de calcium dissous, c'est-à-dire de l'eau de chaux, dans une dissolution de carbonate de potasse. Il se produit du carbonate de chaux (craie) : autant il se formera de cette substance, autant de potasse deviendra libre. La chaux peut donc enlever l'acide carbonique au carbonate de potasse. Voilà le fait capital sur lequel est fondée l'opération dont nous allons nous occuper.

On dissout une partie de carbonate de potasse du commerce dans dix parties d'eau; on laisse reposer la dissolution, et on la tire à clair en la faisant passer dans une bassine de fonte, pour y être mise en ébullition. Puis, de la chaux délayée dans l'eau, d'un poids à peu près égal à celui du carbonate employé, doit être ajoutée, par petites portions, à la liqueur bouillante. Pour s'assurer que tout l'acide carbonique est enlevé, on prend un peu de liquide qu'on laisse s'éclaircir dans un verre; ensuite à l'aide d'une pipette, on en verse quelques gouttes dans un peu d'acide chlorhydrique : si l'on ne voit pas d'effervescence, c'est une preuve qu'il n'y a plus d'acide carbonique, et que l'opération est terminée; dans le cas contraire, il faut continuer l'ébullition encore pendant quelque temps, et on ajoute même de petites quantités de chaux. On enlève la bassine du feu, et dès que le liquide est devenu clair, on le décante dans une capsule de cuivre, ou mieux encore d'argent, où il doit être soumis à

une ébullition très-vive : de cette manière le liquide se concentre de plus en plus, et malgré l'augmentation de la chaleur, il prend l'aspect d'une huile ; alors on le coule sur une plaque de cuivre où il se fige immédiatement. On concasse la matière figée que l'on renferme dans des flacons pouvant être bouchés avec soin.

L'hydrate de potasse ainsi préparé s'appelle *potasse à la chaux*. Il est loin d'être pur, car le carbonate de potasse ne l'est pas lui-même. Pour le débarrasser des phosphates, sulfates et chlorures qu'il contient, on le dissout dans de l'alcool concentré : par le repos toutes les impuretés se déposent, et l'hydrate de potasse reste seul dissous dans la liqueur alcoolique. Au moyen d'un siphon, on fait passer la dissolution dans une cornue de verre, où elle doit bouillir jusqu'à ce que son volume soit réduit au tiers. Le résidu est versé dans une capsule d'argent dans laquelle, après avoir été évaporé à sec, il sera fondu au rouge sombre, puis coulé sur une plaque d'argent. L'hydrate de potasse ainsi préparé porte le nom de *potasse à l'alcool* : il est presque pur, et contient à peine des traces de carbonate provenant de l'action de l'air pendant la dernière opération.

Il faut faire intervenir beaucoup d'eau dans cette préparation, car dans les dissolutions concentrées, loin que la chaux décompose le carbonate de potasse, c'est au contraire la potasse qui décompose le carbonate de chaux. Or un corps ne peut pas se former dans des circonstances défavorables à son existence, ou du moins ne peut se former qu'en quantité très-limitée. Ces deux faits, en apparence contradictoires, rentrent dans les lois de Berthollet, et se rattachent à la faible solubilité de la chaux. Si l'on opérait avec peu d'eau, la chaux qui y serait dissoute serait très-peu de chose comparativement à la quantité de carbonate alcalin ; alors une influence de masse entraverait l'échange, et le carbonate alcalin ne céderait plus son acide carbonique.

Il est rare que la potasse à l'alcool du commerce et, à plus forte raison, la potasse à la chaux ne contiennent pas de nitrates ou de nitrites, attendu qu'on les prépare avec du carbonate de potasse tiré du *flux noir* et de la chaux ordinaire, substances qui renferment presque toujours des composés nitriques.

356. Préparation de la potasse très-pure par le procédé de M. Wöhler. — On mêle une partie de salpêtre en poudre avec deux ou trois parties de cuivre métallique coupé en petits morceaux, et le tout est chauffé à une chaleur rouge modérée pendant une demi-heure dans un creuset de cuivre.

Après le refroidissement, la masse est traitée par l'eau, et la lessive qui en résulte est versée dans une éprouvette à pied qu'on ferme soigneusement : aussitôt que l'oxyde de cuivre s'est complétement déposé, on décante au moyen d'un siphon le liquide éclairci : ce liquide ne renferme pas de traces de cuivre, et il représente une dissolution plus ou moins concentrée de potasse pure, que l'on conservera dans des flacons bien bouchés.

357. **Propriétés et usages du protoxyde de potassium hydraté.** — Le protoxyde de potassium renferme toujours un équivalent d'eau qu'il abandonne en se combinant avec un acide. Sa composition centésimale est donc :

Protoxyde de potassium...	=	84
Eau....................	=	16
		100

Tandis qu'en combinaison avec les acides sa composition devient :

Potassium.................	83
Oxygène...................	17
	100

Telle encore est la composition du *protoxyde de potassium* qu'on obtient en fondant dans une atmosphère d'azote deux équivalents de potassium avec un équivalent de peroxyde du même métal.

$$KO^3 + 2K = 3KO.$$

Le protoxyde de potassium hydraté se présente sous la forme de plaques blanches à peine translucides et à cassure rayonnée, il est onctueux au toucher, sa saveur est urineuse et brûlante, il fond au rouge sombre, et se volatilise à une température plus élevée sans se déshydrater. Cependant, si l'on entretient, pendant longtemps, de la potasse en fusion, l'eau se dégage ; le protoxyde devient anhydre, mais à l'instant même il passe à l'état de *peroxyde* KO^3 ; ce composé mis en contact avec l'eau passe de nouveau à l'état de protoxyde hydraté ou potasse normale.

$$KO^3 + HO = 2O + KO,HO.$$

Cet oxyde est très-soluble, et en se dissolvant il dégage beaucoup de chaleur, ce qui prouve qu'il se combine avec de nouvelles

quantités d'eau : abandonné à l'air, il en absorbe l'humidité et se liquéfie. Sa dissolution concentrée est tellement caustique, qu'aucune matière organisée ne lui résiste : cela explique pourquoi les personnes qui font de longs savonnages ont les ongles ramollis et la peau rongée. C'est que les savons, outre qu'ils contiennent souvent un excès d'alcali, potasse ou soude, en mettent en liberté par suite de l'action que l'eau exerce sur eux.

En chauffant, dans une atmosphère d'azote, un équivalent de potasse hydratée, avec un équivalent de potassium, on obtient encore du protoxyde de potassium anhydre, et de l'hydrogène se dégage :

$$KO,HO + K = 2KO + H.$$

La potasse est employée fréquemment dans les laboratoires, et dans l'industrie elle sert à la confection des savons mous, au lessivage, au blanchissage des fils et des toiles, ainsi qu'à beaucoup d'autres usages de moindre importance.

Pour les usages de la chirurgie on lui donne la forme de baguettes, ce à quoi on parvient en la fondant et en la coulant dans un moule d'une forme particulière (*fig.* 137).



Fig. 137. — Moule pour la pierre à cautères.

COMPOSÉS SULFURÉS DU POTASSIUM

Les combinaisons sulfurées du potassium sont beaucoup plus nombreuses que les combinaisons oxydées ; la série suivante renferme seulement les termes les mieux connus, et dont nous n'examinerons que le premier et le dernier, comme étant les plus importants

TABLEAU

DES PRINCIPALES COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC LE SOUFRE.

Monosulfure	KS
Sulfhydrate de monosulfure..	KS,HS
Bisulfure..................	KS^2
Trisulfure.........................	KS^3
Quadrisulfure........	KS^4
Pentasulfure...................... .	KS^5

MONOSULFURE DE POTASSIUM.

$KS = 55$ ou $687{,}5$.

358. **Préparation, propriétés et usages du monosulfure de potassium.** — Pour préparer le *monosulfure* ou *protosulfure de potassium*, on divise en deux parties égales une dissolution de potasse pure, et l'on en soumet une à un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à complète saturation; on obtient ainsi un hydrosulfate de sulfure de potassium KS,HS, qui deviendra monosulfure de potassium, si l'on y ajoute l'autre moitié de la dissolution de potasse; car

$$\underbrace{KS,HS}_{\substack{\text{Hydrosulfate}\\ \text{de sulfure de potassium.}}} + \underbrace{KO}_{\substack{\text{Oxyde de}\\ \text{potassium.}}} = \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2KS}_{\substack{\text{Monosulfure}\\ \text{de potassium.}}}$$

Par l'évaporation, la liqueur se prend en une masse cristalline que l'on égoutte et que l'on conserve à l'abri du contact de l'air.

Les cristaux de monosulfure de potassium sont incolores, ils ont la saveur et l'odeur des œufs pourris : leur dissolution est très-alcaline ; par le contact de l'air elle s'altère et jaunit : elle s'altère parce qu'elle se transforme en hyposulfite de potasse :

$$\underbrace{2KS}_{\substack{\text{Monosulfure}\\ \text{de potassium.}}} + \underbrace{4O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{KO,S^2O^2}_{\substack{\text{Hyposulfite}\\ \text{de potasse:}}} + \underbrace{KO}_{\substack{\text{Oxyde de}\\ \text{potassium.}}}$$

elle jaunit, car l'acide carbonique atmosphérique, agissant à son tour, fait dégager de l'hydrogène sulfuré qui, décomposé par l'air, met en liberté du soufre que la liqueur dissout. En effet :

1° $\underbrace{KS}_{\text{Monosulfure de potassium.}} + \underbrace{HO,CO^2}_{\text{Ac. carbonique et eau.}} = \underbrace{KO,CO^2}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{HS}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$

2° $HS + O = HO + S.$

On constate la pureté du monosulfure de potassium, en versant un acide dans sa dissolution qui ne doit pas se troubler; toutefois, une légère opalescence apparaît presque toujours, car il est difficile que la dissolution ne contienne pas des traces de polysulfure.

Le monosulfure de potassium, qui est composé :

de Soufre..................	29
de Potassium..............	71
	100

est un réactif précieux pour les chimistes, car il forme des précipités diversement colorés dans la plupart des dissolutions métalliques. Il est employé quelquefois en médecine, et il peut servir à la préparation non-seulement de tous les autres sulfures potassiques, mais encore à celle des sulfures métalliques proprement dits, car les dépôts qu'il forme dans les dissolutions salines des métaux ne sont que les sulfures de ces mêmes métaux.

$$KS + MO,A = KO,A + MS$$

A = acide,
M = métal.

PENTASULFURE DE POTASSIUM.

$KS^5 = 119$ ou $1487,5$

359. **Préparation, propriétés et usages du pentasulfure de potassium.** — On prépare le *pentasulfure de potassium* en chauffant au rouge sombre un mélange de monosulfure et de soufre en excès; ou bien en fondant un mélange de carbonate de potasse, de soufre et de charbon : sans cette dernière substance, le pentasulfure serait accompagné d'hyposulfite ou de sulfate de potasse, selon que la fusion aurait eu lieu à une température non supérieure à 250°, ou près du rouge. On peut aussi préparer le pentasulfure de potassium par la voie humide, en faisant bouillir de la potasse avec un excès de soufre; mais dans

ce cas, il se forme toujours de l'hyposulfite. Le *foie de soufre* des pharmaciens n'est autre chose qu'un de ces mélanges.

Le pentasulfure de potassium, qui est composé :

de Soufre..............	67,23
de Potassium	32,77
	100,00

est brun, déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en hyposulfite, ce qui le rend difficile à conserver. Il sert à la préparation des *bains de Baréges artificiels.*

Combinaisons halogéniques du potassium.

Le potassium se combine en une seule proportion avec les corps halogènes, chlore, brôme, iode, fluor, cyanogène, et forme des composés isomorphes, dont plusieurs sont d'une grande importance dans les arts, et d'autres sont utilisés par la médecine. Ils peuvent être tous préparés par un même procédé qui consiste à saturer les hydracides halogéniques par de l'oxyde de potassium.

CHLORURE DE POTASSIUM.

$KCl = 74{,}5$ ou $931{,}25$.

360. **Préparation, propriétés et usages du chlorure de potassium.** — Le *chlorure de potassium* est obtenu d'une manière accessoire dans plusieurs industries, mais la plus grande partie est retirée des cendres des varechs qui en fournissent jusqu'à 30 p. 0/0.

Ce composé cristallise en cubes anhydres incolores, dont la densité est 1,84, ou en prismes rectangulaires. Leur composition centésimale est représentée par

Potassium..............	52,35
Chlore.................	47,65
	100,00

Le chlorure de potassium a une saveur salée et amère ; 100 gr. d'eau en dissolvent 29,2 à 0°, et 59,3 à la température de l'ébullition ; il est insoluble dans l'alcool. En se dissolvant dans

l'eau, il en abaisse la température notablement : en effet 50 grammes de ce chlorure en poudre fine, 200 grammes d'eau contenus dans un vase pesant, 185 grammes, produisent, par leur mélange, un froid de 11°,4 au-dessous de zéro. Gay-Lussac a utilisé cette propriété pour l'analyse des mélanges des chlorures alcalins.

Le chlorure de potassium fond à la chaleur rouge sans se décomposer, et se volatilise à une température plus élevée. Pouvant être transformé en d'autres sels, par double décomposition, le chlorure de potassium est précieux aux industriels qui l'emploient dans la préparation du salpêtre et de l'alun.

IODURE DE POTASSIUM.

KI = 166 ou 2075.

361. **Préparation, propriétés et usages de l'iodure de potassium.** — Lorsqu'on introduit dans une dissolution de potasse assez d'iode pour que la masse devienne légèrement colorée, on obtient un mélange d'iodate de potasse, et d'*iodure de potassium*. Si l'on évapore jusqu'à siccité, et si l'on calcine le résidu dans une capsule de platine, l'iodate se décomposera, et il ne restera que l'iodure qui, redissous dans l'eau et cristallisé, se présentera sous la forme de cubes anhydres, incolores, à saveur piquante et désagréable, fusibles, déliquescents, très-solubles dans l'alcool et produisant, lorsqu'ils se dissolvent dans l'eau, un froid qui peut aller jusqu'à — 24°. Ces cristaux sont formés :

de Potassium............	23,49
d'Iode	76,51
	100,00

Après avoir été fondu, l'iodure de potassium a une réaction alcaline, ce qui prouve qu'il a subi une légère décomposition.

Il est employé en médecine dans le traitement du goître et des maladies scrofuleuses : il sert aussi en photographie, et à la préparation du bi-iodure de mercure, substance qu'on emploie aujourd'hui dans la teinture.

362. **Principaux moyens pour constater la pureté de l'iodure de potassium.** — L'iodure de potassium est souvent fraudé avec du chlorure de potassium, dont la présence est

constatée par l'azotate d'argent ammoniacal, qui précipite, non point le chlore, mais l'iode à l'état d'iodure d'argent. Si après avoir séparé par la filtration la liqueur ammoniacale, on y verse un peu d'acide azotique, le chlorure d'argent se précipitera à son tour, et son poids fera connaître celui du chlorure de potassium.

L'iodure de potassium est aussi falsifié avec du carbonate de potasse : pour découvrir cette fraude, on mêle l'iodure avec du lait de chaux, et on filtre; si en ajoutant une très-petite quantité d'iode à la liqueur filtrée, celle-ci reste incolore, c'est une preuve que l'iodure renferme du carbonate de potasse, ou bien encore de la potasse.

BROMURE DE POTASSIUM.

KBr = 119 ou 1487,5.

363. **Préparation, propriétés et usages du bromure de potassium.** — On peut suivre, pour préparer le *bromure de potassium* le même procédé que l'on suit pour obtenir l'iodure, à cela près qu'on remplace l'iode par du brôme.

Le bromure de potassium cristallise comme l'iodure. Sa densité est = 2,14 : il est fusible, très-soluble dans l'eau, et très-peu dans l'alcool. Il dissout du brôme avec facilité et se colore en brun. Il est composé :

de Potassium............	32,77
de Brome..............	67,23
	100,00

Il est employé en médecine, en photographie, et dans les laboratoires pour préparer un grand nombre de bromures métalliques.

364. **Analyse d'un mélange de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium.** — L'isomorphisme de ces trois composés rend impossible de juger à vue d'œil si l'un d'eux a été fraudé par l'addition d'une certaine quantité des deux autres : cette fraude est d'autant plus à craindre que les prix de ces trois composés sont très-différents. Les affinités inégales que le chlore, le brôme et l'iode ont pour l'argent offrent un moyen facile d'analyser un mélange où se trouveraient réunis ces trois corps. La méthode que nous allons décrire, et qui appartient à

M. Field, repose sur ce fait qu'un équivalent de chlorure d'argent est entièrement décomposé par un équivalent de bromure de potassium, et qu'un équivalent de bromure d'argent est entièrement décomposé par un équivalent d'iodure de potassium.

Introduisons dans trois flacons séparés et pouvant être bouchés à l'émeri, des poids exactement égaux d'un mélange de trois composés halogéniques ; versons dans chaque flacon un excès de dissolution d'azotate d'argent : après les avoir agités, les trois liquides deviendront limpides, et recouvriront un dépôt formé de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent. Ces trois dépôts seront lavés à l'eau distillée bouillante qu'on renouvellera à l'aide d'un siphon. Un des trois dépôts est jeté sur un filtre, puis séché et pesé. Le deuxième dépôt ne sera filtré et pesé qu'après une macération préalable dans un excès de bromure de potassium en dissolution assez étendue : le poids du troisième dépôt sera déterminé après qu'on l'aura agité pendant plusieurs heures avec une dissolution étendue d'iodure de potassium. On aura ainsi trois poids différents qui serviront à calculer les poids respectifs de chaque principe du mélange analysé.

Le calcul très-simple que nous allons faire pour découvrir la quantité de chlorure de potassium du mélange, sera répété pour découvrir la proportion du bromure : on aura par différence celle de l'iodure.

La différence entre les équivalents du chlorure et du bromure d'argent (= 44,5) est à l'équivalent du chlorure d'argent (= 143,5) comme la différence (D) entre les poids du premier et du second précipité est à la quantité x de chlorure d'argent qui existait dans le premier précipité : donc

$$\frac{44,5}{143,5} = \frac{D}{x}.$$

La quantité donnée par x sera transformée en chlorure de potassium, ce qui sera facile en se souvenant que l'équivalent de ce composé est = 74,5.

CYANURE DE POTASSIUM.

$KCy = 65$ ou 812,5.

365. **Préparation, propriétés et usages du cyanure de potassium.** — Depuis quelques années seulement, le *cyanure de potassium* n'est plus du nombre de ces produits que l'on trou-

vait seulement dans les collections; aujourd'hui, il est l'objet d'une grande fabrication, surtout en Angleterre.

Pour l'obtenir assez pur, on fond un mélange intime de *prussiate de potasse* (que nous considérerons pour le moment comme un cyanure double de potassium et de fer $(KCy)^2,FeCy$) et de charbon provenant de la calcination, en vase clos, d'un poids égal d'acide tartrique. On traite le résidu par l'eau, et l'on évapore la dissolution jusqu'à siccité.

On peut aussi le préparer en calcinant le prussiate de potasse dans une cornue, et en reprenant le résidu par l'eau.

Le cyanure de potassium est composé :

de Potassium..............	60
de Cyanogène..............	40
	100

Il cristallise en cubes ou sous des formes dérivant du cube; il est isomorphe avec le chlorure de potassium. Abandonné à l'air, il répand une légère odeur d'amandes amères due à la décomposition lente que l'humidité et l'acide carbonique de l'air lui font éprouver. Il est fusible et indécomposable à la chaleur rouge; il est très-soluble dans l'eau et point dans l'alcool : sa dissolution a une réaction fortement alcaline; elle ne peut pas être conservée longtemps à l'air, car elle commence par dégager de l'acide cyanhydrique, et finit par ne plus contenir que du carbonate de potasse. Voici comment on explique cette réaction : l'eau fournit ses éléments, l'hydrogène se combine avec le cyanogène (acide cyanhydrique), l'oxygène avec le potassium (potasse) : ces deux derniers éléments réunis absorbent l'acide carbonique de l'air.

$$\underbrace{KCy}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} = \underbrace{CyH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{KO,CO^2}_{\text{Carbonate de potasse.}}$$

Les mêmes réactions doivent avoir lieu lorsque le cyanure de potassium est abandonné à l'air sans être dissous : alors il tombe en déliquescence, et de ce moment il n'est plus que du carbonate de potasse. Si l'on fait bouillir la dissolution, les réactions sont tout autres, car au lieu d'une molécule d'eau, il y en a quatre qui y prennent part : le résultat est alors du *formiate de potasse* et de l'*ammoniaque*.

$$\underbrace{KCy}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{KO,C^2HO^3}_{\text{Formiate de potasse.}}$$

Nous avons déjà vu que l'acide cyanhydrique subit une transformation du même genre : il devient formiate d'ammoniaque.

Le cyanure de potassium, soumis à une action oxydante, se transforme en cyanate de potasse. Si, après l'avoir fondu, on y projette de l'oxyde de plomb, celui-ci se réduit, et son oxygène se fixe sur le cyanure.

$$\underbrace{KCy}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{2PbO}_{\text{Oxyde de plomb.}} = \underbrace{KO,CyO}_{\text{Cyanate de potasse.}} + \underbrace{2Pb}_{\text{Plomb.}}$$

La faculté éminemment réductive du cyanure de potassium, fait de ce corps un puissant moyen d'analyse, et son application à la dorure galvanique tient à la facilité avec laquelle il dissout les oxydes et les cyanures métalliques. Quoique très-délétère, il est employé en médecine.

366. **Préparation en grand du cyanure de potassium.** — Ce que nous avons dit jusqu'à présent se rapporte au cyanure de potassium chimiquement pur, et préparé par un procédé peu économique ; nous devons maintenant jeter un coup d'œil sur la fabrication en grand. Il ne s'agit plus que du cyanure de potassium ordinaire, tel que celui qui sert dans les arts.

Il y a longtemps que M. Desfosses observa que l'air, en passant sur un mélange très-chaud de charbon et de potasse, déterminait la formation de cyanure de potassium. Cette observation a servi de point de départ à MM. Possoz et Boissière pour fabriquer méthodiquement de grandes quantités de ce cyanure, tout en se passant de matières animales. Voici en peu de mots leur procédé. Dans des cylindres verticaux en briques réfractaires, ils chauffent à une haute température du charbon de bois imprégné de carbonate de potasse. Une pompe aspirante donne, à travers de petits orifices ménagés de distance en distance le long des cylindres, un courant d'air chaud, qui est presque dépourvu d'oxygène, car avant de pénétrer dans les cylindres, on l'a contraint à traverser une longue colonne de coke incandescent ; aussi n'est-il formé que d'oxyde de carbone et d'azote. Après avoir exposé le charbon potassé pendant dix heures à l'action de l'azote, il suffit de le traiter par l'eau pour qu'il lui abandonne une forte quantité de cyanure de potassium, mêlé toutefois à beaucoup de carbonate

de potasse. Tout le cyanure obtenu par ce procédé est employé immédiatement et sur les lieux à la préparation du prussiate de potasse (cyanure double de fer et de potassium).

Si jamais ce procédé était un jour adopté en France (ce qui paraît difficile à cause du haut prix du combustible), l'agriculture en tirerait de grands avantages ; en effet, on économiserait à son profit les 3,000,000 de kilogrammes de matière animale que l'on emploie actuellement par an à la fabrication du prussiate de potasse.

SULFOCYANURE DE POTASSIUM.

$KCyS^2 = 97$ ou 1212,5.

367. **Préparation, propriétés et usages du sulfocyanure de potassium.** — Le procédé le plus économique pour préparer le *sulfocyanure de potassium* est celui qui a été proposé par M. Al. Meillet. On introduit dans un creuset de Hesse un mélange intime de 100 parties de prussiate jaune de potasse et de 50 parties de soufre ; on chauffe jusqu'à l'état de fusion pâteuse, on brasse la matière avec une tige de fer, et on la retire immédiatement du feu. Quand le creuset est refroidi, on le pile, on le lessive à l'eau, on filtre, et on obtient une liqueur chargée de sulfocyanure de potassium et d'un peu de sulfocyanure de fer. On précipite le fer au moyen du carbonate de potasse, on décante, et si la liqueur est alcaline, on la sature avec un peu d'acide acétique ; on évapore, et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises : l'acétate de potasse reste dans les eaux mères.

On le prépare également en traitant par l'alcool bouillant le résidu de la calcination d'un mélange formé de 46 parties de prussiate jaune de potasse, 17 parties de carbonate de potasse et 32 de soufre.

Le sulfocyanure de potassium se présente sous la forme de prismes très-allongés, incolores, anhydres déliquescents, fusibles, solubles et abaissant beaucoup la température de l'eau dans laquelle ils se dissolvent.

Une dissolution de sulfocyanure de potassium laisse déposer une substance amorphe pulvérulente d'un beau jaune, lorsqu'on la fait traverser par un courant de chlore.

Le dépôt coloré est connu sous le nom de *persulfocyanogène*, dont la formule, d'après Laurent et Gerhardt, serait HCy^3S^3.

En mélangeant une dissolution de sulfocyanure de potassium

avec 6 à 8 fois son volume d'acide hydrochlorique concentré, on obtient un dépôt jaune filiforme d'acide persulfocyanhydrique H^2,Cy^2S^6.

Le sulfocyanure de potassium est un réactif précieux pour découvrir des traces de peroxyde de fer, puisque, en agissant sur cette substance, il donne lieu à une coloration rouge de sang très-intense.

Cependant il ne faut pas oublier que la coloration rouge est aussi occasionnée par l'acide azotique contenant des produits nitreux.

RÉSUMÉ.

351. Le *potassium* a été déconvert par Davy en 1807, en soumettant de la potasse humide à un fort courant électrique.

352-353. Tout le potassium qu'on prépare aujourd'hui est obtenu en distillant à une haute température un mélange de carbonate de potasse et de charbon, et en faisant arriver le produit de la distillation dans un récipient aplati pour éviter le contact du potassium avec un excès d'oxyde de carbone.

354. Le potassium décompose l'eau et s'empare de son oxygène avec une telle force que la chaleur qui s'en dégage suffit pour enflammer l'hydrogène : sa densité = 0,86 ; il fond à 58° et bout au rouge sombre. Il se combine avec l'hydrogène, absorbe l'oxyde de carbone et remplace une molécule d'hydrogène dans l'ammoniaque. Il forme deux oxydes KO et KO^3, en se combinant avec l'oxygène.

355 à **357**. On prépare le *protoxyde hydraté de potassium ou la potasse* (KO,HO) en enlevant au carbonate de potasse son acide carbonique au moyen de la chaux, ou en calcinant un mélange de nitre et de cuivre. La potasse est déliquescente, absorbe rapidement l'acide carbonique et désorganise avec promptitude.

358. On obtient le *monosulfure de potassium* (KS) en sursaturant par de l'hydrogène sulfuré un volume de dissolution de potasse, auquel on ajoute, la sursaturation terminée, un volume égal de la même dissolution. Ce sulfure est cristallisable, sa dissolution se décompose par l'action des acides sans précipiter de soufre, et il est un réactif très-employé par les chimistes.

359. Le *pentasulfure de potassium* (KS^5) se prépare en calcinant un mélange de carbonate de potasse, soufre et charbon. On l'appelle *foie de soufre*. Par l'action de l'air il passe à l'état d'hyposulfite ; il sert pour les *bains de Baréges* artificiels.

360. La plus grande partie du *chlorure de potassium* (KCl) est retirée des cendres des soudes de varech ; il refroidit l'eau en s'y dissolvant ; il est fusible et il sert indirectement à la fabrication de l'alun et du salpêtre.

361-362. On prépare l'*iodure de potassium* (KI) en ajoutant de l'iode à une dissolution de potasse. Ce composé refroidit notablement l'eau où

il se dissout : il est beaucoup employé en médecine et dans la photographie. On le fraude avec du chlorure de potassium ou de la potasse : on découvre la fraude par le nitrate d'argent ammoniacal ou par un peu d'iode.

363. Le *bromure de potassium* (KBr) s'obtient comme l'iodure ; il cristallise comme les deux composés précédents ; il est soluble et fusible ; on l'emploie comme médicament et dans la photographie.

364. On analyse un mélange de bromure, d'iodure et de chlorure de potassium, en profitant de l'affinité décroissante que le chlore, le brôme et l'iode ont pour l'argent.

365. En fondant un mélange de prussiate de potasse et de charbon on obtient le *cyanure de potassium* (KCy) cristallisable en cubes altérables par l'action de l'air. Il est très-délétère et très-remarquable par sa puissance réductive. On l'emploie beaucoup pour la dorure galvanique.

366. On prépare en grand le cyanure de potassium en faisant passer un courant d'air désoxygéné sur du charbon imprégné de potasse.

367. Le *sulfocyanure de potassium* ($KCyS^2$) est le produit de la fusion pâteuse d'un mélange de prussiate jaune de potasse et de soufre. Il cristallise en beaux prismes incolores, dont la dissolution est décomposée par le chlore en donnant du *persulfocyanogène* (HCy^3S^6) ; si la dissolution est mêlée à six ou huit fois son volume d'acide chlorhydrique, elle donne naissance à de l'*acide persulfocyanhydrique* (H,CyS^3). Le sulfocyanure de potassium est un réactif très-sensible pour découvrir le peroxyde de fer.

XXIX[e] LEÇON

SELS DE POTASSE. — POUDRE A CANON.

SOMMAIRE. — 368. Préparation, propriétés et usages du *sulfate de potasse*. — 369. État naturel de l'*azotate de potasse*. — 370. Fabrication de l'azotate de potasse. — 371. Titrage de l'azotate de potasse. — 372. Purification de l'azotate de potasse. — 373. Propriétés de l'azotate de potasse. — 374. Nitrification. — 375. Poudre à canon. — 375 *bis*. Composition variable de la poudre. — 376. Théorie chimique des effets de la poudre. — 377. Propriétés de la poudre. — 378. Fabrication de la poudre. — 379. Importance du *chlorate de potasse* et sa préparation. — 380. Propriétés du chlorate de potasse. — 381. Préparation et usages de l'*hypochlorite de potasse*. — 381 *bis*. Préparation et propriétés du *cyanate de potasse*. — 382. Extraction de la *potasse naturelle*. — 383. Préparation du *carbonate de potasse* par le procédé des laboratoires. — 384. Propriétés et usages du carbonate de potasse. — 385. Préparation et propriétés du *bicarbonate de potasse*. — 385 *bis*. Préparation et usages du *silicate de potasse* ou *verre fusible de Fuchs*. — 386. Caractère des *sels à base de potasse*. — RÉSUMÉ.

Puisqu'une base peut produire autant de sels qu'il y a d'acides, on ne saurait parler ici de tous les sels auxquels la potasse

donne naissance. Nous n'examinerons donc que les plus importants.

SULFATE DE POTASSE.

$KO,SO^3 = 87$ ou 1087,5.

368. **Préparation, propriétés et usages du sulfate de potasse.** — Quand l'Amérique ne nous fournissait pas encore de l'azotate de soude à bon marché, nous ne préparions l'acide azotique qu'au moyen de l'azotate de potasse. Ce qui restait dans les cornues était du bisulfate de potasse que l'on pouvait amener à l'état de sulfate neutre, en y ajoutant une proportion convenable de potasse. Aujourd'hui, si le sulfate de cette base n'est pas tiré de l'eau de la mer et des cendres des varechs, il est obtenu directement par la réunion immédiate de l'acide et de l'alcali, ou de son carbonate, ou bien indirectement, comme produit secondaire d'autres préparations.

Le *sulfate de potasse* est toujours anhydre ; il se compose d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base ; par conséquent 100 parties de ce sel renferment :

Potasse....................	54
Acide sulfurique...........	46
	100

Il est cristallisé en prismes à six faces, terminés par des pyramides hexaèdres : ces cristaux sont incolores, transparents, et leur saveur est amère. Ce sel fond à une température élevée sans se décomposer. Il est insoluble dans l'alcool. Sa solubilité dans l'eau ne présente rien d'anormal. 100 parties d'eau à 12°,7 en dissolvent 10,5, et à 101,5, elles en dissolvent 26,3. Pour le transformer en bisulfate, on n'a qu'à le chauffer avec la moitié de son poids d'acide sulfurique normal ; dès que les fumées sulfuriques cessent, on laisse refroidir, puis on traite le résidu par de l'eau. Ce liquide évaporé fournit des prismes incolores de *bisulfate de potasse* (KO,SO^3,HO,SO^3) dans lesquels on trouve :

Sulfate de potasse........	63,97
Acide sulfurique normal..	36,03
	100,00

Ce sel est très-utile dans les analyses minérales, car, ne se dé-

composant qu'à une température de 600°, il peut servir à attaquer certains minéraux qui échapperaient à l'action de l'acide sulfurique. Dans les analyses, il joue le rôle d'acide sulfurique dont le point d'ébullition serait excessivement élevé.

Des traités de chimie disent que le bisulfate de potasse est décomposé par l'alcool et ramené à l'état de sulfate neutre; l'alcool lui enlève, il est vrai, de l'acide sulfurique, mais il s'en faut que ce soit justement la moitié.

Le sulfate neutre de potasse entre pour beaucoup dans la fabrication de l'alun et du nitre; mêlé avec de l'acide acétique très-concentré, il sert à la préparation des *flacons dits de vinaigre*.

AZOTATE DE POTASSE.

$KO,AzO^5 = 101$ ou $1262,5$.

369. État naturel de l'azotate de potasse. — *L'azotate de potasse*, qui est aussi connu sous les noms de *nitre*, *sel de nitre*, *salpêtre*, *nitrate de potasse*, est très-répandu aux Indes, en Égypte, à l'île de Ceylan, en Espagne et dans certaines localités de l'Italie et de la France méridionale; on le trouve tantôt à la surface du sol, tantôt dans le calcaire secondaire. Pour l'isoler, on n'a qu'à lessiver ces terres nitrifères, et à évaporer leur lessive. C'est en Amérique qu'on en trouve des quantités vraiment prodigieuses. La Pamba del Tamaragual, élevée d'environ 1,000 mètres au-dessus du niveau de l'océan Pacifique, présente des gisements intarissables de salpêtre. Les Péruviens désignent sous le nom de *caliche* un mélange naturel de sable, d'argile et de salpêtre, où ce sel se trouve dans la proportion de 20 jusqu'à 65 p. 0/0. Le mélange est si dur, qu'il faut employer la poudre pour l'exploiter. Le *caliche* forme des couches de 2 à 3 mètres d'épaisseur sur un développement de 80 à 400 mètres. Dans l'espace de cinq ans (1850 à 1855), l'exportation du salpêtre de Taracapa a dépassé 3 millions de quintaux (poids espagnol). (Boussingault.)

Dans les pays froids ou tempérés, la nature en produit moins, mais en revanche elle produit assez abondamment des azotates terreux; c'est surtout aux environs des latrines, dans les caves, dans les rez-de-chaussée, dans les endroits humides et dans quelques terres cultivées : on enlève ces azotates à leurs gisements, en les transformant en azotate de potasse, par double décomposition.

370. [**Fabrication de l'azotate de potasse.** — Il y eut un temps où la France, ne pouvant pas tirer de l'étranger le nitre qui lui était nécessaire pour fabriquer sa poudre, non-seulement exploitait celui que la nature lui offrait spontanément, mais en provoquait la formation artificielle. Aussi, autrefois, l'exploitation des *nitrières artificielles* était-elle une des industries les plus importantes; aujourd'hui, elle est presque anéantie, parce que, non-seulement l'importation des azotates alcalins est redevenue libre, mais les droits excessifs qui l'entravaient ont été considérablement réduits. Il est donc inutile de parler de cette industrie éteinte : on examinera seulement la transformation des azotates terreux en azotate de potasse.

On verse dans la lessive des matériaux salpêtrés, de la dissolution de carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité dans le liquide, ensuite on fait bouillir celui-ci pour le concentrer et pour en tirer l'azotate de potasse par cristallisation. On fait intervenir le carbonate de potasse parce que l'eau a enlevé aux matières nitrifères, non-seulement les azotates alcalins, mais aussi les azotates terreux qu'elles contiennent en abondance; or, par leurs bases, ces derniers sels pouvant produire des carbonates insolubles, donnent lieu à un échange complet dès qu'ils sont mis en contact avec du carbonate de potasse : dès lors les azotates de chaux et de magnésie deviennent carbonate, et le carbonate de potasse devient azotate. En effet, lorsque, sur une dissolution d'azotate de chaux, on en verse une de carbonate de potasse, il se manifeste un trouble occasionné par du carbonate de chaux; autant il se forme de ce sel, autant il se forme de nitre : il en aurait été de même si l'on avait opéré sur de l'azotate de magnésie, puisque le carbonate de cette base est presque insoluble. Quand même, parmi les nitrates, il y en aurait eu à base d'ammoniaque, la double décomposition n'aurait pas moins eu lieu, elle n'aurait pas été déterminée par la formation d'un corps insoluble, mais par celle d'un corps volatil, car, on le sait, le carbonate d'ammoniaque est loin d'être un corps fixe.

Voilà donc pourquoi on tire des matières nitrifères beaucoup plus d'azotate de potasse qu'elles n'en contiennent. Il y a plus; le point que l'industriel ne perd jamais de vue, c'est la diminution du prix des produits qu'il cherche; or, le carbonate de potasse est une matière chère. Il a donc songé au moyen de s'en passer, et voici ce qu'il fait : il se sert d'abord de chaux caustique, puis de sulfate de soude, et enfin de chlorure de potas-

sium ; il obtient ainsi le même résultat que s'il s'était servi de carbonate de potasse. Voyons les réactions qui ont lieu par ce procédé.

Nous savons que les matériaux salpêtrés abandonnent à l'eau des azotates de magnésie, de chaux, de potasse et même de soude. La chaux n'exerce aucune action sur les trois derniers, décompose le premier, précipite la magnésie et se met à sa place. Si, en effet, on verse de l'eau de chaux sur une dissolution limpide d'azotate de magnésie, le mélange devient laiteux, à cause de cette dernière base qui est devenue libre. Les eaux nitrières, après avoir été traitées par de la chaux, contiennent donc encore tous les mêmes azotates, excepté celui de magnésie.

Voyons maintenant quel rôle va jouer le sulfate de soude. Il est évident que ce sel ne pourra agir que sur l'azotate de chaux, car le sulfate de cette base est très-peu soluble comparativement à celui de soude. D'ailleurs l'expérience le prouve, car si l'on mêle deux dissolutions, l'une de sulfate de soude, l'autre d'azotate de chaux, on obtient un magma de sulfate de chaux (gypse). Mais cette réaction a pour résultat d'introduire de l'azotate de soude dans les eaux nitrifères ; or, c'est celui de potasse que l'on veut. Voilà justement pourquoi l'on fait intervenir le chlorure de potassium. C'est le même principe qui domine toutes ces réactions, principe qui émane des lois de Berthollet. — *Toutes les fois que deux sels, par l'échange de leurs principes, peuvent donner naissance à un sel moins soluble, celui-ci se forme et se sépare.* Les principes constituants du chlorure de potassium et de l'azotate de soude peuvent, par leur échange réciproque, produire du chlorure de sodium qui est le moins soluble ; par conséquent ce composé se dépose, une quantité équivalente d'azotate de potasse se forme en même temps et reste dans les eaux mères.

En résumé, les matériaux salpêtrés livrent à l'eau des azotates qui, en partie, sont à base terreuse ; il faut transformer ces derniers en azotates alcalins ; on y parvient, directement par le carbonate de potasse, indirectement par l'emploi successif de la chaux, du sulfate de soude et du chlorure de potassium. Le carbonate de potasse détermine un échange dont le résultat est, d'une part, la précipitation de la chaux ou de la magnésie, l'une et l'autre à l'état de carbonate ; d'une autre part, la formation d'azotate de potasse.

Voilà pour la méthode directe ; voici pour la méthode indirecte :

La chaux décompose l'azotate de magnésie; cette dernière base se sépare, et dans le liquide on ne trouve plus alors que des azotates de potasse et de chaux. Le sulfate de soude échange l'acide avec ce dernier sel, et le sulfate de chaux (gypse) se précipite. Il n'y reste plus en dissolution que des azotates alcalins. Le chlorure de potassium décompose l'azotate de soude, et, en définitive, la liqueur ne contiendra plus que de l'azotate de potasse.]

371. [**Titrage de l'azotate de potasse, ou salpêtre.** — Quelle que soit la source d'où on le tire, l'azotate de potasse ne peut pas être pur, non-seulement au point de vue chimique, mais au point de vue industriel. Il faut donc avoir une mesure de sa pureté. Voici le moyen d'y parvenir : on verse un demi-litre de dissolution saturée d'azotate de potasse pur sur 400 grammes de salpêtre à essayer; on agite le mélange pendant dix minutes avec une spatule de verre, et l'on décante le liquide sur un filtre. On répète la même opération, mais seulement avec $\frac{1}{4}$ de litre de dissolution saturée de salpêtre; ensuite on jette le tout sur le filtre, on le laisse égoutter et on le transporte sur une couche de matière absorbante : lorsqu'il a perdu la plus grande partie de son humidité, on le met dans une capsule, pour le dessécher à une douce chaleur. Le poids du salpêtre sec, diminué de 0,02, représente le titre du sel essayé. Cette diminution est nécessaire à cause de la portion de sel que, par suite de la dessiccation, laisse le liquide dont la masse est imbibée.

Lorsque l'on veut pousser loin l'exactitude de l'essai, il faut tenir compte des variations de température qui peuvent survenir pendant l'expérience, car elles font varier la solubilité du salpêtre; c'est pourquoi l'on fait en même temps une opération semblable sur 400 grammes de salpêtre pur. L'augmentation ou la perte qu'aura éprouvée cet échantillon indiquera la correction à introduire dans l'essai du salpêtre brut.

On doit à Gay-Lussac un autre procédé de titrage; voici en quoi il consiste : dans un creuset chauffé au rouge, on projette peu à peu un mélange formé de 20 grammes de salpêtre brut, 5 grammes de charbon et 80 grammes de sel marin; le résidu est dissous avec soin dans 200 grammes d'eau. Comme, par cette opération, l'azotate de potasse s'est transformé en carbonate, il ne reste plus à faire qu'un essai alcalimétrique ordinaire. On connaîtra ainsi la quantité de potasse, et par conséquent la quantité d'azotate réel contenue dans les 20 grammes de salpêtre brut

essayé. Ce dernier procédé est plus sûr que le premier; mais l'un et l'autre impliquent des causes d'erreur, si bien qu'il faut les considérer comme des moyens d'appréciation plutôt approximatifs qu'exacts. Cependant ce sont les seuls adoptés dans l'industrie.]

372. [**Purification de l'azotate de potasse.** — L'opération est fondée sur la rapidité avec laquelle la solubilité de l'azotate de potasse augmente avec la température, pendant que la solubilité du chlorure de sodium reste à peu près constante.

Si à 100 parties d'eau on en ajoute 500 de salpêtre, contenant, par exemple, 20 p. 0/0 de sel marin, et si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, une grande quantité de cette dernière substance restera indissoute, puisqu'une pareille quantité d'eau pourra à peine dissoudre un peu plus d'un tiers de ce qui est contenu dans le salpêtre; elle dissoudra, au contraire, très-aisément tout l'azotate de potasse. Voilà donc un premier moyen d'épuration. Si, après avoir retiré le sel marin qui n'est pas dissous, on laisse refroidir graduellement la dissolution, comme à la température ordinaire le sel marin est presque aussi soluble qu'à 100°, il doit arriver qu'il ne s'en séparera pas, ou du moins qu'il s'en séparera très-peu, tandis que les $\frac{9}{10}$ au moins du salpêtre se déposeront.

Puisqu'il existe une si grande différence entre les solubilités des deux sels, il sera aisé, en opérant sur des dissolutions peu concentrées, d'obtenir l'azotate pur, attendu que le chlorure de sodium trouve toujours assez de véhicule pour rester dissous.

Comme les dissolutions de salpêtre brut sont troubles et visqueuses, on les clarifie avec du sang de bœuf ou de la colle : les matières organiques, cause de la viscosité, sont amenées à la surface sous forme d'écume que l'on enlève avec une écumoire. Les dissolutions claires sont transportées dans des cristallisoirs où, par le refroidissement, elles abandonnent la plus grande partie de l'azotate de potasse qu'elles renferment; et comme les cristaux seraient très-volumineux, on agite le liquide pour qu'il n'en dépose que de petite dimension.

Règle générale: les gros cristaux sont rarement purs lorsqu'ils se sont formés dans un milieu qui ne l'est pas lui-même. Voici la raison : les gros cristaux retiennent dans leur intérieur de faibles quantités d'eaux mères que rien ne peut leur enlever, il n'en est plus de même pour les petits cristaux; ils ne retiennent que cette portion qui reste interposée entre cristal et cristal, et qu'on élimine facilement par des lavages à froid.]

373. **Propriétés de l'azotate de potasse.** — L'azotate de potasse cristallise en longs prismes à six pans terminés par des pyramides hexaèdres composés :

de Potasse	46,53
d'Acide azotique	53,47
	100,00

Ces cristaux sont toujours anhydres ; leur saveur est d'abord fraîche, ensuite piquante et amère ; ils fondent vers 350° et ils se figent sans cristalliser ; à une température plus élevée, ils se décomposent ; jetés sur les charbons ardents, ils fusent avec une lumière blanche. Suivant M. Frankenheim, l'azotate de potasse n'est prismatique que jusqu'à 300°, au delà de cette température, et jusqu'au point de sa fusion, il passe au rhomboèdre : il est donc dimorphe. Lorsqu'il est en fusion, il présente les mêmes phénomènes thermiques que le soufre, corps lui-même dimorphe, et peut-être que ses irrégularités proviennent de la même cause : le passage des molécules d'un système cristallin à un autre. L'azotate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu ; 100 parties d'eau à 97° en dissolvent 236 parties ; à 18°, elles n'en dissolvent que 29. La température d'une dissolution saturée et bouillante est égale à 116°, et l'eau est au sel :: 1 : 3,35 (Lepage). Il s'humecte un peu lorsqu'il se trouve dans une atmosphère saturée d'humidité ; avec du soufre et du charbon, il forme des mélanges explosifs ; ingéré à haute dose, il occasionne de graves désordres, surtout dans les appareils urinaires. En brûlant du papier imprégné d'azotate de potasse, il se dégage des gaz qui, respirés avec l'air, calment les suffocations asthmatiques. Il sert principalement à la confection de la poudre.

374. **Nitrification.** — Nous avons dit que la nature produit des azotates à profusion, surtout dans les pays chauds. Quelle peut en être la cause ? Il est probable qu'elle n'est pas la même partout et qu'elle est de nature complexe.

Depuis que l'on sait qu'un mélange humide d'azote et d'oxygène peut, sous l'influence de l'électricité, produire de l'acide azotique, on est porté à attribuer à cette même influence la formation de la plus grande partie des azotates dans les pays très-chauds.

Sous l'équateur, par exemple, il se fait dans l'atmosphère des décharges électriques pendant toute l'année : il doit donc se for-

mer de l'acide azotique qui, absorbé par la terre où se trouvent des alcalis, se salifiera.

Dans les pays tempérés, la nitrification doit tenir à une autre cause.

On sait qu'un mélange d'ammoniaque et d'air produit de l'acide azotique lorsqu'il est mis en contact avec un corps poreux et sous l'action d'une température élevée. (Kulmann.) Le fait est facile à constater, en dirigeant un mélange de gaz ammoniac et d'air sur de l'éponge de platine légèrement chauffée; le gaz, à sa sortie de l'appareil, est reçu dans un mélange d'acide sulfuri-



Fig. 138. — Appareil pour convertir le gaz ammoniac en acide azotique.

A source du gaz ammoniac.
B source d'air.
C flacon où l'air et le gaz ammoniac se mêlent.
D tube à extrémité recourbée, contenant de la mousse de platine.
L lampe à esprit-de-vin.
E verre contenant un mélange de sulfate de fer et d'acide sulfurique, où l'on plonge l'extrémité du tube D dès que la réaction commence.
r robinet qui fournit l'eau destinée à expulser du flacon B l'air qui doit arriver dans le flacon C.

que et de protosulfate de fer qui, en brunissant, dénoncera la présence de l'acide azotique (*fig.* 138). On sait également que,

dans certains cas, un courant d'air, privé de vapeurs acides et de vapeurs ammoniacales, donne lieu, en passant sur des corps poreux, à la formation d'acide azotique et que ce corps peut prendre naissance toutes les fois qu'un phénomène d'oxydation s'opère dans l'air en présence de l'eau ou des bases. (Cloez.) D'un autre côté, on a observé que la nitrification, dans les pays tempérés, ne s'effectue en abondance que là où sont des substances animales. Celles-ci sont azotées, et, lorsqu'elles se décomposent, elles forment de l'ammoniaque ; mais ce gaz, surtout à l'état naissant, peut, en présence de l'air, et en contact avec des matières poreuses (calcaires, argiles, détritus organiques), se transformer en acide azotique. Voilà donc la nitrification expliquée lorsqu'il y a des substances animales; mais bien souvent il se forme des azotates en grande abondance dans des localités très-peu riches en matières azotées. Dans ce cas, on admet que l'azote et l'oxygène de l'air se combinent sous la triple influence des corps poreux, de l'humidité et des bases.

M. Millon, après avoir précisé les conditions de la nitrification dans les sols arables, admet que ce phénomène se réalise *par entraînement* (mouvement communiqué de M. Liebig). En effet, dit-il, le nitre se forme toujours régulièrement, pourvu qu'on mette en présence un produit humique, un sel ammoniacal et un mélange de carbonates alcalins et terreux, le tout humecté et aéré : qu'un de ces corps fasse défaut, la formation des nitrates est suspendue ; mais comme il n'y a dans ce mélange aucun corps comburant, et qu'au contraire il y en a, tel que l'humus, qui s'oxyde à froid, on ne voit pas comment l'ammoniaque s'oxyderait à son tour, sans admettre une sorte d'*entraînement*. L'ammoniaque s'oxyderait parce que l'humus s'oxyde. Pour appuyer sa théorie, M. Millon invoque d'autres faits semblables, entre autres celui de l'oxydation de l'ammoniaque en présence de phosphore brûlant lentement au contact de l'air. Mais dans la combustion lente du phosphore il se forme de l'ozone, et ce corps, on le sait, nitrifie l'ammoniaque. L'exemple du phosphore infirme donc la théorie au lieu de l'appuyer. Au surplus, il est très-probable que dans toutes les oxydations lentes et à froid, il se forme de l'ozone ; dès lors l'oxydation de l'ammoniaque en présence de l'humus, serait déterminée par l'action directe de l'ozone, et point par *entraînement*. D'ailleurs, même en adoptant la théorie de M. Millon, il resterait toujours à expliquer la nitrification en dehors de l'intervention de l'ammonia-

que ou des matières animales. C'est ce qu'a essayé de faire M. Sterry Hunt, en supposant que l'azote atmosphérique puisse, dans quelques cas, sous l'action de l'oxygène naissant, ou si l'on veut, de l'ozone, passer à l'état d'acide nitreux (HO,AzO^3), après s'être combiné avec les éléments de 4 molécules d'eau, et s'être transformé ainsi en nitrite d'ammoniaque.

$$\underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{AzH^3,HO,AzO^3}_{\text{Nitrite d'ammoniaque.}}$$

La base du nitrite étant brûlée par l'ozone deviendrait elle-même acide nitreux :

$$\underbrace{AzH^3,HO,AzO^3}_{\text{Nitrite d'ammoniaque.}} + \underbrace{6O}_{\text{Oxygène}} = \underbrace{2HO,AzO^3}_{\text{Acide nitreux.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

Les expériences de M. Schoenbein fournissent une preuve de la formation directe d'un nitrite aux dépens de l'azote atmosphérique. Selon lui, il suffit d'exposer à l'air des feuilles de papier humectées d'une dissolution faible alcaline, surtout en présence de la vapeur d'eau à 50 ou 60° centigrades, pour que la base alcaline fixe bientôt une quantité d'acide nitreux suffisante pour donner les réactions caractéristiques de cet acide, qui en général sont les mêmes que celles de l'ozone. M. Schoenbein prétend même que des traces appréciables de nitrite sont obtenues de cette manière, sans le concours d'un alcali. D'un autre côté, l'eau distillée, mélangée d'un peu de potasse ou d'acide sulfurique, et évaporée lentement à une température de 50°, fixe aussi une petite quantité soit d'acide nitreux, soit d'ammoniaque. Au surplus, M. Schœffer, de Washington, a constaté, en 1850, que l'eau de pluie, exempte de toute trace de nitrite, en donnait fortement la réaction après avoir été exposée à l'air pendant quelques jours d'été.

La formation spontanée de l'acide nitreux et de l'ammoniaque ne pouvant désormais être douteuse, la production de l'acide nitrique en devient pour ainsi dire un corollaire. Mais ces réactions fugaces, et se réalisant dans de si petites proportions, qu'elles ne se révèlent qu'à l'observation la plus attentive et la plus exercée, suffisent-elles pour expliquer la production rapide d'une grande quantité de nitrates dans un point déterminé, et non au delà, quoique dans ce point on ne trouve rien qui le distin-

gue de ce qui l'entoure? Non certainement; mais comme nous avons dit que la nitrification est un effet de causes très-complexes, c'est déjà beaucoup de pouvoir leur adjoindre des phénomènes qui ont passé inaperçus depuis tant de temps. Enfin, si la double nature de l'azote, et sa faculté de devenir tantôt ammoniaque, tantôt acide nitreux, ne peut pas, à elle seule, rendre compte de la formation d'énormes masses de nitrate accumulées dans certaines régions, ou se formant sous nos yeux, toujours est-il qu'elle peut expliquer d'une manière heureuse l'absorption de l'azote par les plantes, et répandre ainsi une vive lumière sur un des points les plus controversés et les plus obscurs de la physiologie végétale.

375. **Poudre à canon.** — Abordons une des applications les plus importantes de l'azotate de potasse : la fabrication de la poudre.

En parlant de la poudre, nous nous proposons moins d'apprendre à la fabriquer que de faire connaître sa nature et ses propriétés. Aussi serons-nous très-sobre de détails sur sa préparation.

Il est presque inutile de dire que la poudre est composée de nitre (azotate de potasse), de soufre et de charbon; remarquons seulement qu'elle n'est pas une combinaison, mais bien un mélange de principes combustibles et de principes comburants.

Elle n'est pas une combinaison, car à l'aide des dissolvants, on peut séparer les matières qui la composent, et celles-ci peuvent être encore réunies, sans qu'il se manifeste un seul des phénomènes qui accompagnent les combinaisons et les décompositions. Il faut ne pas oublier que le nitre renferme presque la moitié de son poids d'oxygène; ajoutons que par cela même, la poudre en renferme environ un tiers; que les principes combustibles qui en font partie produisent, en brûlant, des gaz dont le volume est infiniment plus considérable que celui de la masse d'où ils émanent, et nous aurons tous les éléments pour expliquer ses effets.

Bien que la poudre à canon soit un mélange, il n'en est pas moins vrai que les quantités pondérables des matières dont elle est formée représentent, en général, de véritables proportions chimiques. Voici la composition des différentes poudres de France et de plusieurs autres pays.

TABLEAU DES DIFFÉRENTES POUDRES

PAYS de la FABRICATION.	USAGES.		PROPORTIONS DE SES ÉLÉMENTS.		
			NITRE.	CHARBON.	SOUFRE.
France	Guerre		75,0	12,5	12,5
	Chasse		76,9	13,5	9,6
	Mine		62,0	18,0	20,0
Angleterre	Guerre	du gouvernement.	75,0	16,0	9,0
		de Dartford	75,0	17,0	8,0
		de Tunbridge	76,0	14,5	9,5
		de Hounslow	78,0	14,0	8,0
Autriche	Guerre		76,0	11,5	12,5
Prusse	Id.		75,0	13,0	12,0
Hollande	Id.		70,0	16,0	14,0
Suède	Id.		75,0	16,0	9,0
Berne	Id.		76,0	14,0	10,0
Chine	Id.		75,7	14,4	9,9

Si l'on excepte la poudre de mine, toutes les autres s'approchent ou coïncident avec les proportions suivantes :

74,8	de nitre	= 1	équivalent	KO,AzO^5
11,9	de soufre	= 1	id.	S
13,3	de carbone	= 3	id.	3C
100,0				

375 *bis*. **Composition variable de la poudre.** — Malgré la préparation scrupuleusement réglementaire des poudres, leur composition doit varier, surtout quand on sait qu'un des trois principes dont elles se composent (le charbon) est loin de présenter toujours la même quantité de carbone. Suivant la manière dont on carbonise le bois, selon son essence, son âge, il contient des proportions de carbone qui peuvent varier de 68 à 84 p. 100. Il est évident que si l'on veut obtenir des poudres identiques, il faut de deux choses l'une, ou analyser le charbon de manière à faire varier les doses d'après sa nature, ou bien employer un charbon toujours identique à lui-même. Le premier moyen est peu praticable ; le second peut être réalisé, et il l'est en effet, par un choix convenable du bois et par des méthodes perfectionnées et invariables de carbonisation. (BALARD.)

376. **Théorie chimique des effets de la poudre.** — Le ré-

sultat théorique le plus simple des réactions réciproques de ces trois corps devrait être :

1 équivalent de sulfure de potassium...	KS
1 équivalent d'azote..................	Az
3 équivalents d'acide carbonique.......	$3CO^2$

En supposant que le volume de 100 grammes de poudre soit égal à celui de 100 centimètres cubes, on aura, par la combustion de cette quantité de poudre, $32^{cc},830$ de mélange gazeux (acide carbonique et azote) qui augmenterait encore en raison de sa haute température au moment de sa formation.

Telles sont les données théoriques qui expliquent les effets mécaniques de la poudre ; mais, suivant les expériences de MM. Bunsen et Schischkoff, 100 grammes de poudre ne produisent que $19^{cc},310$ de gaz, dont la tension (en tenant compte de la température de combustion qui, suivant eux, serait de 3°,340) ne dépasse pas 4,373 atmosphères, et non 50 ou 100,000, comme on le supposait autrefois. De cette façon le travail théorique déduit par la tension des gaz provenant de la combustion d'un kilogramme de poudre, serait égal à 67,410 kilogrammètres.

Quoique ces résultats ne soient qu'approximatifs et seulement relatifs à la poudre sur laquelle MM. Bunsen et Schischkoff ont expérimenté, ils suffisent néanmoins à démontrer pourquoi la poudre, en s'enflammant, exerce une si forte pression sur les parois qui l'entourent. D'un autre côté, la nature des principes dont elle est formée explique pourquoi elle n'a pas besoin de l'intervention de l'air pour brûler, puisque l'oxygène qu'elle renferme est suffisant pour oxyder ses éléments constituants les plus combustibles.

Toutefois, les phénomènes ne sont pas aussi simples que ces calculs l'indiquent : il est évident qu'il doit y avoir des réactions secondaires ; en effet, parmi les produits de la combustion de la poudre, outre l'acide carbonique, l'azote et le sulfure de potassium, on trouve de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène, de l'oxygène, du sulfate et du carbonate de potasse, du sulfocyanure de potassium et de la vapeur d'eau. Mais tous ces produits accessoires ne changent pas le principe tel que nous l'avons admis, et ils n'en laissent pas moins intacte la conséquence fondamentale ; c'est-à-dire que les effets explosifs de la poudre sont dus à la formation instantanée d'une grande quantité de gaz. Du reste, les effets varient suivant les proportions du

mélange et suivant la nature et la qualité de ses éléments.

Les effets de la poudre ne se rattachent pas seulement à sa composition, mais encore à ses conditions physiques. On sait en effet que, dans l'origine, elle fut employée à l'état de poussière ; lorsque plus tard on l'employa sous forme de grains, on vit que les effets étaient supérieurs d'un tiers aux effets précédents. La forme des grains peut même exercer une certaine influence. Dans certains cas, les grains arrondis produisent plus d'effet que les grains anguleux ; car les interstices que laissent les premiers étant plus nombreux, les gaz se répandent plus facilement, et les circonstances sont plus favorables à l'inflammation ; les derniers, au contraire, peuvent se resserrer, et alors la vitesse d'inflammation diminue. Ce que nous venons de dire explique la raison pour laquelle la poudre très-divisée (pulvérin) est d'un mauvais emploi ; c'est que, se tassant trop, elle ne livre pas un passage facile à la flamme, et la combustion de la masse se ralentit. C'est pourquoi M. Piobert a proposé, pour mettre les poudres à l'abri des chances d'explosion, de les mêler avec du charbon finement pulvérisé, dont on se débarrasserait au besoin par un simple tamisage.

Si l'extrême division de la poudre est défavorable à la production du plus grand effet, les grains trop gros ont aussi des inconvénients réels. Le tableau suivant pourra nous en convaincre.

RÉSULTATS OBTENUS A L'AIDE DU MORTIER ÉPROUVETTE AVEC 30 GRAMMES DE POUDRE.

ÉTAT DE LA POUDRE.	PROJECTION DU GLOBE.
Reunie en une seule galette..	Il ne sort pas de l'âme.
Divisée en 7 à 8 morceaux....	Il est à peine rejeté de l'éprouvette.
Divisée en 12 à 15 morceaux... ...	Lancé à 3 mètres.
Divisée en 50 morceaux.	Lancé à $9^m,085$.
Amenee à la grosseur de la poudre de guerre.............	Moyennement porté à 52 mètres.

L'expérience a démontré que les grosseurs les plus convenables pour les différentes espèces de poudres, sont les suivantes :

ESPÈCE DE LA POUDRE.	GROSSEUR DU GRAIN.
Poudre à canon et de mine...	$1^{mm},4$ à $2^{mm},5$
— à mousquet	$0^{mm},6$ à $1^{mm},4$
— fine.......	$0^{mm},5$ à $1^{mm},0$
— superfine..	$0^{mm},25$ à $0^{mm},5$
— royale... .	$0^{mm},25$ et au-dessous

Nous n'entrerons pas dans de plus grands détails à cet égard, le plan de ces leçons n'étant pas de faire une étude plus approfondie de cette matière : nous laissons aux auteurs d'ouvrages spéciaux, et notamment à M. Piobert, qui en a publié un sur la nature et les effets de la poudre, le soin de lui donner tous les développements désirables, nous bornant simplement à l'énoncé suivant, qui résume tout ce que l'on a pu dire sur ce sujet : « *La poudre la plus convenable, pour une arme déterminée, est celle qui, brûlant d'une manière complète dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce, lui imprime, non instantanément, mais successivement, toute la force de projection dont elle est susceptible.*

377. **Propriétés de la poudre.** — La poudre ne s'enflamme qu'à une température de 300° brusquement appliquée. Si on la chauffe graduellement, elle perd une partie de son soufre et, par conséquent, toutes ses qualités. Elle peut être enflammée par le choc, si toutefois il produit une chaleur assez élevée. On a cru, pendant longtemps, que le fer seul pouvait produire un pareil effet ; il n'en est rien : le choc du cuivre contre le cuivre ou contre le fer, celui de ce dernier métal contre le marbre, celui du plomb contre le plomb et même contre le bois, pourraient occasionner l'inflammation de la poudre.

Exposée longtemps à l'air humide, la poudre absorbe de l'eau, et alors elle brûle lentement ; c'est pourquoi, dans sa confection, on ne doit pas se servir d'azotate de soude, sel beaucoup plus hygrométrique que le nitre.

La poudre étant un mélange, il est fort difficile de parler longuement de ses propriétés physiques et organoleptiques, parce que celles-ci représentent la somme de ces mêmes propriétés que chacune des matières apporte, pour sa part, dans le mélange. Ainsi, la poudre est noire parce qu'elle renferme du charbon ; elle a un goût salé puisque le salpêtre a lui-même un goût salé ; aucun dissolvant ne l'attaque complétement, car l'un de ses principes (le charbon) résiste à tous les dissolvants ; en effet, l'alcool n'exerce sur elle aucune action, l'eau ne lui enlève que le nitre, et le sulfure de carbone que le soufre. Aussi est-ce par ces deux derniers réactifs qu'on peut en faire l'analyse.

Après ces généralités sur la poudre, nous allons dire quelques mots sur sa fabrication.

378. **Fabrication de la poudre.** — Les matières premières qui servent à la confection de la poudre doivent être convenablement choisies : du salpêtre qui contiendrait plus de 3 millièmes

de sel marin, du soufre qu'un peu d'acides sulfureux ou sulfurique rendraient légèrement acide, du charbon mal préparé, ne donneraient qu'un mauvais produit. Pour obtenir une poudre de bonne qualité, il faut employer du salpêtre en petits cristaux et purifié suivant le procédé dont on a déjà parlé. Le soufre doit être en canons; on le pulvérise en l'introduisant avec des billes de bronze dans des tonnes auxquelles on applique un mouvement de rotation ; on le tamise ensuite dans un blutoir semblable à celui qu'on emploie pour bluter la farine; opération très-importante, car elle a pour but de séparer les petits grains de sable qui, plus tard, pourraient occasionner de graves accidents. La préparation du charbon doit être l'objet d'un soin tout particulier. D'abord tous les bois ne conviennent pas également : la bourdaine, le fusain, le peuplier, le châtaignier, les tiges de chanvre ou chènevottes sont les végétaux que l'on estime les plus propres pour la fabrication de la poudre de guerre. Le peuplier, l'aune, le tremble, le tilleul et le saule sont estimés pour la poudre de mine ; le procédé de leur carbonisation varie selon la destination du charbon qu'on veut obtenir. Le charbon roux, pour la fabrication de la poudre de chasse, s'apprête en renfermant le bois dans des appareils distillatoires que l'on chauffe au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

La confection de la poudre française comprend les opérations suivantes :

1° Trituration.	4° Compression.
2° Mélange.	5° Granulation.
3° Humectation.	6° Séchage.

Les procédés ne varient que pour les quatre premières. La trituration des matières est encore exécutée par des pilons : dans une cavité de forme à peu près ovale, creusée dans une pièce de bois de chêne, on fait battre, par un pilon dont l'extrémité est en bronze, 10 kilogrammes de mélange. Le fond de cette espèce de mortier (*fig.* 139) est garni d'un tampon de bois dur.

Imaginons deux rangées de 12 mortiers chacune, dont les pilons, pesant 40 kilogrammes, sont soulevés par un mécanisme, 55 fois par minute, à la hauteur de $0^{m},40$; nous aurons ainsi une idée de ce que l'on appelle une batterie dans un moulin à poudre.

On met d'abord dans chaque mortier un litre d'eau et $1^{kil},25$ de charbon en morceaux, que l'on fait battre pendant une demi-heure; on ajoute ensuite $7^{kil},5$ de salpêtre et $1^{kil},25$ de soufre. On

mélange bien les trois matières à la main, et pendant le premier quart d'heure, on ne fait battre que 40 coups par minute. Après chaque heure de battage, on fait passer les matières d'un mortier dans un autre. On surveille pour ajouter, de temps en temps, de petites quantités d'eau, et ce n'est qu'après le douzième rechange que le battage continue sans interruption pendant deux heures De cette manière, le mélange aura reçu environ 30,000 coups dans l'espace de vingt-quatre heures. Si le nombre des coups était sensiblement moindre, la poudre serait peu compacte et ne pourrait pas supporter le transport.

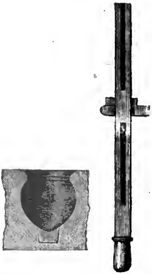


Fig. 139. - Mortier et pilon pour la fabrication de la poudre.

Pour la poudre de chasse, les pilons sont généralement remplacés par deux meules pesant 4,000 à 5,000 kilogrammes : elles sont le plus souvent en fonte, roulent verticalement dans une auge du même métal et sont accouplées et liées par leur axe à un arbre vertical qui, en tournant, leur fait faire dix révolutions par minute. On met dans l'auge 50 kilogrammes d'une composition, que l'on prépare en faisant tourner 21 kilogrammes de charbon roux avec des gobilles de bronze, pendant douze heures, dans des tonnes ; puis on y introduit 15 kilogrammes de soufre, et l'on continue le tournage encore six heures. Enfin, on retire le mélange, on y ajoute 120 kilogrammes de salpêtre, et l'on met le tout dans une nouvelle tonne appelée *mélangeoir*, où il sera encore tourné pendant douze heures.

On remplace avantageusement les pilons et les meules par une presse hydraulique. Dans ce cas, on humecte avec un dixième d'eau, la composition sortant du *mélangeoir*, ayant soin de répartir bien également le liquide, en brassant avec les mains et en se servant d'un arrosoir très-fin ou d'une brosse ; on crible la matière, et on la livre à la presse pour la réduire en *galettes*.

Quel que soit le procédé employé pour former la pâte, sa granulation est toujours exécutée de la même manière. On commence par la sécher (*essorer*) suffisamment pour qu'elle puisse se briser ; ensuite elle est divisée sur un crible, que l'on appelle *guillaume*,

par l'action du *tourteau*, disque lenticulaire en bois dur, pesant de 2 à 5 kilogrammes. Un mouvement de va-et-vient communiqué au crible fait tourner constamment le tourteau autour de la circonférence du crible même, et, par son poids, il brise et comprime assez la composition pour la forcer à passer à travers les trous : ceux-ci ont des diamètres qui varient suivant la nature de la poudre qu'ils sont destinés à cribler.

La poudre divisée est ensuite passée, sans tourteau, au crible appelé *grenoir*. Il sert de *sur-égalisoir* pour égaliser les grains trop gros. Un troisième crible, appelé *sous-égalisoir*, sert à séparer les grains très-fins.

Le *séchage* s'opère à l'air libre ou par la chaleur artificielle. La première méthode n'est praticable que dans la bonne saison. On étend sur des toiles la poudre humide en couches de 3 à 4 millimètres d'épaisseur. Ces toiles sont exposées sur des tables, placées le long d'un mur exposé au midi. On renouvelle de temps en temps la surface de la poudre pour hâter la dessiccation, qui, dans les circonstances favorables, est complète dans l'espace de dix à douze heures.

Dans une sécherie artificielle, un courant d'air chauffé traverse une couche de poudre assez mince et la sèche en toute saison d'une manière régulière et sans main-d'œuvre. Par ce procédé, on peut sécher jusqu'à 1,200 kilogrammes de poudre par jour.

Il y a une opération que l'on fait subir seulement à la poudre de chasse, et qui porte le nom de *lissage* : elle a pour objet de donner à la poudre une surface polie et brillante qui augmente sa densité et assure sa conservation. Cette opération s'exécute avant le séchage et peut encore servir à masquer le défaut d'une poudre molle et poreuse. Le *lissoir* est un tonneau garni de quelques côtes peu saillantes, et dans lequel la poudre est introduite toute seule. Par la rotation du tonneau, elle roule continuellement sur elle-même, les côtes de bois renouvellent les points de contact, les grains usent leurs aspérités et se polissent. Le *lissage* dure trente-six à quarante heures ; s'il durait davantage, la poudre acquerrait une plus grande densité, mais elle perdrait un peu de son inflammabilité.

La poudre de guerre ou de chasse, une fois granulée, se présente sous la forme de petits grains de différentes grandeurs, mais tous anguleux. Cependant la poudre de mine a les grains ronds. Le mécanisme employé pour lui donner cette forme se compose

de deux grandes tonnes de bois de chêne, montées sur un même axe en fer; un seul de leurs fonds porte une ouverture circulaire: une d'elles (le granuloir) est destinée à la granulation, l'autre au lissage. On introduit dans la première 100 kilogrammes de poudre granulée provenant d'une opération précédente, mais trop fine pour pouvoir servir; on fait tourner la tonne et on projette dans son intérieur 5 0/0 d'eau, au moyen d'un tube terminé en pomme d'arrosoir. Cette espèce de pluie fine humecte la poudre d'une manière uniforme. Si à ce moment on introduit dans la même tonne 50 kilogrammes de composition sortant du *mélangeoir*, celle-ci, étant pulvérulente, adhérera à la surface des grains humides; chacun d'eux deviendra un noyau, et tous, grâce à leur roulement incessant, prendront la forme sphérique. Si l'on fait un second arrosage et si l'on ajoute de nouvelle composition, les grains grossiront encore, et on les amènera ainsi au diamètre que l'on voudra. En général, l'opération ne dure que trente-cinq à quarante minutes, et les additions ne dépassent jamais le nombre de deux. Comme les grains primitifs ne sont pas tous exactement de la même grosseur, on les y amène au moyen des *égalisoirs* dont il a déjà été fait mention. Tous les grains dont le diamètre est compris entre 1^{mm},2 et 3^{mm},4 sont considérés comme réglementaires, et n'ont plus qu'à être soumis au *lissage*. Cette opération s'exécute dans la seconde tonne qui fait partie du mécanisme.

En somme, sous le rapport de la composition, la poudre française se divise en trois espèces : celle de mine, celle de guerre, et celle de chasse[1]. Sous le rapport de la forme, elle se divise en deux espèces, l'anguleuse et la ronde. La poudre de mine et la poudre de chasse sont lisses; celle de guerre ne l'est point. Chacune d'elles a des propriétés particulières qui résultent de sa composition spéciale, ainsi que de ses qualités physiques, et est destinée à un usage particulier. Elles ne peuvent pas se remplacer, mais leurs effets, quelle qu'en soit la mesure, dépendent toujours de la formation instantanée d'un mélange gazeux, dont le volume est énorme comparativement à celui de la masse qui l'engendre.

[1] La poudre de chasse présente trois variétés : la *fine*, la *superfine*, la *royale*. Leur composition est la même : elles ne diffèrent que sous le rapport de la durée des opérations à l'aide desquelles on les prépare. La superfine, par exemple, est fabriquée avec le poussier de la fine : elle subit donc deux fois les mêmes opérations. La royale n'est fabriquée qu'avec du charbon exclusivement roux, elle passe deux fois sous les meules, et la seconde fois après avoir été déjà granulée.

CHLORATE DE POTASSE.

$KO,ClO^5 = 122,5$ ou 1531,25.

379. **Importance du chlorate de potasse et sa préparation.** — Parmi les sels potassiques qui nous restent à étudier, il y en a un qui est d'un grand intérêt pour les chimistes : c'est le *chlorate de potasse*, source aussi commode qu'abondante d'oxygène, et oxydant de premier ordre. Outre son emploi fréquent dans les laboratoires, il sert encore à la préparation des capsules fulminantes pour l'artillerie ou les fusils de munition [1]. Cette application est la principale cause de la grande consommation de ce sel : aussi le fabrique-t-on aujourd'hui sur une grande échelle. Le procédé de sa préparation est très-simple : il suffit de faire arriver un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse, pour que, au bout de quelque temps, des paillettes brillantes de chlorate de potasse se déposent au fond du liquide. Il faut même que le tube abducteur soit assez large pour qu'il ne s'obstrue pas. On ne prépare pas autrement le chlorate de potasse en grand : le chlore est dégagé dans des bonbonnes où se trouve de l'acide chlorhydrique, dans lequel plonge une cage cylindrique A contenant de petits morceaux de manganèse (*fig.* 140). Cette cage est mobile et peut être nettoyée à volonté. Cet appareil est très-commode et très-économique, car le manganèse en poudre, tel qu'on s'en sert dans les laboratoires, adhère aux parois des ballons et en occasionne souvent la rupture. Qu'on imagine maintenant plusieurs de ces sources de chlore en communication avec d'autres bonbonnes renfermant une dissolution de potasse à 35°, et l'on saura ce que c'est qu'un

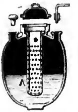


Fig. 140.

[1] Voici les compositions les plus usitées pour la préparation des capsules fulminantes :

Chlorate de potasse.........	25	27,5
Fulminate de mercure.......	12	13,3
Azotate de potasse..........	30	30,7
Soufre.....................	18	16,3
Verre pilé..................	14	11,2
Gélatine ou gomme.........	1	1,0
	100	100,0

Les amorces pour armes de chasse sont souvent formées par parties égales de fulminate de mercure et de chlorate ou azotate de potasse, un dixième de verre pilé et un peu de gomme ou de gélatine ; quelquefois le chlorate et l'azotate sont employés simultanément.

appareil en grand destiné à la fabrication du chlorate de potasse.

Dans cette opération, le chlore porte son action sur l'oxygène et sur le potassium à la fois : avec le premier, il forme de l'acide chlorique (si la dissolution alcaline est concentrée); avec le second, du chlorure de potassium :

$$6Cl + 6KO = 5KCl + \underbrace{KO,ClO^5}_{\text{Chlorate de potasse.}}$$

Les phénomènes ne seraient pas différents si l'on se servait de carbonate de potasse au lieu de potasse, car l'acide carbonique se dégagerait.

La préparation en grand du chlorate de potasse peut encore être faite par double décomposition. On commence par faire arriver du chlore dans le lait de chaux : on a ainsi de l'hypochlorite de chaux ; en y ajoutant du chlorure de potassium dans des proportions convenables, et en faisant bouillir le mélange, il se forme du chlorate de chaux : ce sel échange ses principes avec le chlorure de potassium, et il en résulte du chlorure de calcium et du chlorate de potasse; ce dernier composé, en vertu de sa faible solubilité, se sépare sous forme de lames cristallines.

Quel que soit le nombre des cristallisations que l'on fasse subir au sel, il contient toujours de petites quantités de fer, de manganèse, de silice et parfois d'alumine et de cuivre. Pour éliminer ces matières, on ajoute à la solution filtrée et bouillante de chlorate, rendue alcaline par la potasse pure, quelques gouttes de solution de sulfure de potassium. Après un quart d'heure d'ébullition, on filtre le liquide bouillant et on y ajoute, tout en le maintenant en ébullition, une nouvelle quantité de sulfure de potassium. Si à la première addition du sulfure alcalin on a maintenu le liquide assez longtemps en ébullition, il ne se produit plus la moindre coloration à l'addition suivante. Arrivé à ce résultat, on refroidit brusquement la solution afin d'obtenir ce sel sous forme de poussière cristalline qu'on lavera peu à peu jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction alcaline, ne précipitent plus et ne se colorent plus par l'azotate d'argent. (Stas.)

380. — **Propriétés du chlorate de potasse.** — Le chlorate de potasse cristallise en lames hexagonales symétriques, incolores et souvent irisées. Ce sel est insoluble dans l'alcool :

100 parties d'eau, à la température de l'ébullition, en dissolvent 60,24, et seulement 6,03 si la température est à 15°,37. Le chlorate de potasse étant toujours anhydre, on lui trouve invariablement la composition suivante :

Potasse	38,36
Acide chlorique.........	61,64
	100,00

Il fond à 400° ; à une température plus élevée, il se décompose en oxygène et en perchlorate de potasse. Quelle que soit sa pureté, plus ce sel est chauffé brusquement, plus il dégage de chlore en se décomposant : la production de chlore est à peine sensible lorsque la décomposition du sel a lieu à une chaleur ménagée. La température s'élevant de plus en plus, il arrive un moment où le perchlorate de potasse, qui a pris naissance dès le commencement de la fusion ignée, se décompose à son tour, et l'on a finalement de l'oxygène pour produit et du chlorure de potassium pour résidu. On s'aperçoit de la succession de ces deux phases lorsqu'on prépare de l'oxygène avec du chlorate de potasse sans intervention d'oxyde de cuivre ou de manganèse : on remarque alors que les premières portions d'oxygène n'exigent pas, pour se dégager, une température très-élevée; mais à mesure que l'opération avance, le dégagement devient de plus en plus difficile : c'est que le perchlorate de potasse ne se décompose qu'à une température beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire à la décomposition du chlorate. Il y a donc deux phases dans la décomposition du chlorate de potasse :

1ʳᵉ phase $\underbrace{2KO,ClO^5}_{\text{Chlorate de potasse.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{KO,ClO^7}_{\text{Perchlorate de potasse.}} + \underbrace{4O}_{\text{Oxygène.}}$

2ᵉ phase $\underbrace{KO,ClO^7}_{\text{Perchlorate de potasse.}} = KCl + 8O$

On voit que le chlorate de potasse ne fournit par lui-même que le tiers de son oxygène, et se transforme en perchlorate ; ensuite ce dernier sel se décompose à son tour en se désoxydant complétement : aussi, pour le préparer, traite-t-on par de l'eau le résidu de la décomposition ignée, mais incomplète, du chlorate de potasse; peu soluble dans l'eau, le perchlorate de potasse se

sépare aisément du chlorure de potassium qui l'accompagne.

En nous souvenant de l'instabilité de l'acide chlorique, nous comprendrons pourquoi le chlorate de potasse est un oxydant de premier ordre. L'oxygène, faiblement retenu par le chlore, passe avec facilité aux corps combustibles et forme avec eux des mélanges extrêmement explosifs.

Si l'on frappe violemment, avec un marteau, une petite quantité d'un mélange de chlorate de potasse et de soufre, il se produit une forte explosion, qui serait encore plus forte si, à la place du soufre, on mettait du phosphore.

Rien ne peut mieux donner une idée de la faculté oxydante ou comburante du chlorate de potasse, que l'expérience suivante. On verse quelques gouttes d'acide sulfurique sur un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de *lycopode*, matière végétale pulvérulente facilement inflammable. L'acide sulfurique met en liberté un peu d'acide chlorique; celui-ci, très-instable de sa nature, se décompose, et son oxygène se porte sur le soufre et l'enflamme : dès lors, la matière végétale s'enflamme à son tour, et la masse entière brûle avec éclat.

Le chlorate de potasse a deux caractères saillants : il fuse avec une grande vivacité lorsqu'on le projette sur des charbons ardents, et il colore en jaune l'acide sulfurique ordinaire, lorsqu'on en dissout dans ce liquide une quantité extrêmement faible. Dans le premier cas, l'oxygène qui provient de la décomposition ignée du sel réagit sur le charbon incandescent et en ravive la combustion; dans le second cas, l'acide chlorique rendu libre passe à l'état d'acide hypochlorique. C'est à ce dernier composé qu'est due la couleur jaune, ainsi que nous l'avons vu ailleurs.

En résumé, le chlorate de potasse est un sel anhydre peu soluble et décomposable par la chaleur : il est un oxydant de premier ordre, et peut servir de base aux mélanges explosifs et détonants.

HYPOCHLORITE DE POTASSE OU EAU DE JAVELLE.

$$KO,ClO + KCl = 165 \text{ ou } 2062,5.$$

381. Préparation et usages de l'hypochlorite de potasse. — On donne le nom d'*eau de Javelle* à un liquide dont on se sert pour blanchir et pour désinfecter. C'est une dissolution d'*hypochlorite de potasse*.

On le prépare en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution non concentrée de carbonate de potasse. En parlant de l'action du chlore sur les oxydes, nous avons déjà vu ce qui se passait dans l'acte de la préparation des hypochlorites; lorsqu'on s'occupera de l'hypochlorite de chaux, on aura encore l'occasion d'y revenir : c'est alors que nous les étudierons sous le point de vue de leurs applications.

L'eau de Javelle (*hypochlorite de potasse*) est ainsi dénommée, parce qu'on la fabriqua la première fois dans un hameau de ce nom, près de Paris.

CYANATE DE POTASSE.

KO,CyO ou $KO,C^2AzO = 81$ ou $1131,25$.

381 *bis*. **Préparation et propriétés du cyanate de potasse.** — De tous les procédés connus pour préparer le cyanate de potasse, celui qui a été proposé par M. Wöhler est sans contredit le meilleur. Voici comment, d'après ce procédé, M. Würtz est parvenu à obtenir de grandes quantités de ce sel. Deux parties de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune de potasse) bien sec et réduit en poudre très-fine, sont mêlées intimement avec une partie de peroxyde de manganèse soigneusement tamisé et préalablement porté à une température qui en chasse toute l'eau hygrométrique. Ce mélange est chauffé dans une capsule plate en tôle forte, ou bien dans le couvercle légèrement concave d'une grande marmite de fonte. Bien avant le rouge, le peroxyde réagit sur le ferrocyanure, et il est aisé de suivre les progrès de la réaction en observant la couleur du mélange, laquelle, grise d'abord, ne tarde pas à devenir entièrement noire. La réaction, d'ailleurs, donne lieu à un dégagement de chaleur qu'il convient de modérer en remuant continuellement le mélange avec une spatule de fer. Si l'on renouvelle continuellement les surfaces, en maintenant la matière sur un feu modéré, la masse noire ne tarde pas à devenir pâteuse, par suite de la fusion du cyanate. On ne retire la masse du feu que lorsque la pâte est devenue molle, ce qui arrive ordinairement au bout d'un quart d'heure; par le refroidissement, la masse devient très-dure. On la réduit en poudre fine, et on l'épuise en la faisant bouillir dans de l'alcool à 82 centièmes. Par le refroidissement, les liqueurs alcooliques laissent déposer le cyanate sous la forme de paillettes blanches; on exprime ces cristaux dans un

linge, et avant de les dessécher au bain-marie, on les lave avec une petite quantité d'alcool absolu. On les conserve dans des flacons bien secs et bien bouchés.

Le cyanate de potasse cristallise en lames minces qui rappellent le chlorate de potasse. Il est anhydre, et possède une saveur fraîche. Par la chaleur, il fond sans se décomposer, pourvu qu'il soit à l'abri de l'air humide; en se refroidissant, il se fige en une masse cristalline. Dissous dans l'eau, il ne peut supporter l'ébullition sans qu'il se décompose en carbonate d'ammoniaque et en carbonate de potasse, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{KO,C^2AzO}_{\text{Cyanate de potasse.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{KO,CO^2}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{AzH^3.HO,CO^2}_{\text{Carbonate d'ammoniaque.}}$$

Lorsqu'on ajoute un acide en proportion convenable à une solution concentrée de cyanate de potasse, de manière à ne pas la décomposer entièrement, il se produit un précipité de cyanurate acide de potasse.

La réaction la plus remarquable que présente le cyanate de potasse est celle qui donne naissance à de l'*urée*, lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de sulfate d'ammoniaque.

Le cyanate de potasse renferme :

Acide cyanique............	42
Potasse..................	58
	100

CARBONATE DE POTASSE.

$KO,CO^2 = 69$ ou 862,5.

382. **Extraction de la potasse naturelle.** — Les cendres de tous les végétaux renferment, à quelques rares exceptions près, des carbonates alcalins. Si les plantes sont terrestres, le carbonate de potasse y domine; si elles sont maritimes, ou du moins si elles ont végété dans le voisinage de la mer, c'est le carbonate de soude qui s'y trouve en plus grande abondance; dans tous les cas, il est rare qu'une plante ne fournisse qu'une seule espèce de carbonate alcalin.

Ces sels ne préexistent pas dans les plantes; ils sont le résultat de la destruction ignée des sels alcalins à acide organique, que

l'on trouve répandus dans l'organisme des plantes elles-mêmes. Il ne faut pas croire cependant que la présence des carbonates alcalins dans l'économie végétale soit impossible, car ils pourraient être contenus dans des appareils spéciaux, et à l'abri des acides qui les décomposeraient. En effet, d'après M. Payen, le *mesembrianthemum cristallinum* renferme sur toutes ses ramifications et ses feuilles des glandes remplies d'une solution alcaline d'oxalate de soude. De même que ce sel conserve son alcalinité, les carbonates de soude et de potasse pourraient conserver la leur. L'absence constante de ces composés dans les plantes est l'effet d'une loi inconnue, et non pas d'un obstacle qu'y apporterait leur nature chimique. Quant à leur formation par l'action du feu sur les plantes, on n'a qu'à observer ce qui arrive lorsqu'on calcine de l'oxalate de potasse. Ce sel a la réaction acide; mis en contact avec un acide puissant, il ne fait pas effervescence; mais, dès qu'on l'introduit dans une capsule d'argent chauffée au rouge par une bonne lampe, il se décompose aussitôt; si l'on dissout dans l'eau ce qui reste dans la capsule, on obtient une dissolution alcaline que les acides rendent effervescente : en un mot, ce résidu n'est que du carbonate de potasse. Si l'on avait fait la même expérience avec du tartrate, du malate ou de l'acétate de la même base, on aurait encore obtenu le même résultat; or, tels sont les sels que l'on trouve dans les végétaux, ou du moins tels sont les sels dont les acides sont décomposables par la chaleur; et comme tous les acides organiques renferment du carbone, et ne peuvent brûler sans produire de l'acide carbonique, on voit de suite pourquoi, dans les cendres, on trouve généralement des carbonates alcalins. L'acide carbonique ne peut pas se former en présence de potasse ou de soude, sans se combiner avec ces substances.

Maintenant que nous savons pourquoi il y a des carbonates alcalins dans les cendres, constatons leur présence dans les cendres elles-mêmes. Qu'on délaie dans de l'eau de la cendre commune, et qu'on filtre; la liqueur est alcaline, et fait effervescence quand on y verse un acide : voilà déjà la preuve qu'elle contient un carbonate; si l'on y introduit un peu de chlorure de platine alcoolisé, il se formera un précipité jaune, indice de la présence de la potasse. D'ailleurs, les ménagères font leurs lessives avec des cendres; or, les lessives ne sont que des dissolutions alcalines.

Le procédé de fabrication du carbonate de potasse ordinaire

est très-simple : on coupe les plantes et on les dessèche; ensuite, on met le feu aux débris les plus secs entassés dans des fosses circulaires (profondes d'un mètre, et larges d'un mètre à un mètre et demi); on alimente le feu avec les plantes sèches, et lorsque la fosse est aux trois quarts remplie de cendre, on cesse d'ajouter du combustible; dès que le feu est éteint et la cendre refroidie, on retire celle-ci pour la traiter avec de l'eau : c'est ainsi que l'on dissout tous les sels solubles parmi lesquels figurent les carbonates alcalins, et notamment le carbonate de potasse, si l'on a incinéré des plantes terrestres.

Les lessives concentrées par évaporation et desséchées fournissent ce que l'on appelle le *salin*, qui est un mélange de plusieurs sels, où domine le carbonate de potasse; le salin est légèrement fritté (granulé) dans des fours à réverbère, et enfin il est livré au commerce. La quantité et la qualité du salin préparé par ce procédé doivent nécessairement varier, suivant l'espèce des plantes, leur âge et la nature du sol sur lequel elles ont végété. Toutes choses égales d'ailleurs, les parties les plus jeunes en donnent plus que les vieilles; ainsi, les branches, à poids égal, fournissent plus que les tiges; les plantes herbacées en donnent plus que les plantes ligneuses. Suivant M. Berthier, les cendres de *bouleau* donneraient le meilleur salin; celles de pin, le moins bon.

Les sels qui accompagnent le carbonate de potasse étant moins solubles que ce dernier sel, on épure souvent les salins en les traitant par leur poids d'eau froide, qui dissout le carbonate de potasse, et non les chlorures, les sulfates, les phosphates, les silicates qui l'accompagnent. La dissolution évaporée à sec donne du carbonate de potasse plus pur que le salin.

Lorsque le salin, qui est naturellement brun à cause des matières charbonneuses qu'il renferme, a été calciné à l'air, il devient blanc, et il est alors connu dans le commerce sous le nom de *potasse perlasse*.

Suivant leur origine, les potasses du commerce portent le nom de potasse d'*Amérique*, de *Russie*, d'*Allemagne*, des *Vosges*, etc.

Il est évident que le carbonate de potasse du commerce n'est pas pur, et que le consommateur ne sait à quoi s'en tenir sur la véritable valeur de la marchandise. Il importe donc qu'il ait un moyen de reconnaître cette valeur, ou, en d'autres termes, le titre. Ce moyen est appelé *alcalimétrique* : nous en parlerons après avoir étudié le *carbonate de soude*.

383. Préparation du carbonate de potasse par le procédé des laboratoires. — La purification du carbonate de potasse du commerce étant trop longue, on préfère souvent préparer soi-même ce sel à un état suffisant de pureté. A cet effet, on introduit dans un poêlon de fonte un mélange en poids égaux de crème de tartre et de nitre (*bitartrate de potasse et azotate de potasse*), et on y met le feu en le touchant avec un charbon rouge; ensuite on couvre le poêlon avec son couvercle. La masse brûlera toute seule, et la combustion sera terminée dès qu'il n'y aura plus aucun dégagement de fumée. Le résidu est noir, et il est formé de carbonate de potasse et de charbon : ce mélange porte le nom de *flux noir*, et sert dans les laboratoires comme *fondant réducteur*. Si l'on traite par l'eau ce résidu, le carbonate de potasse seul se dissout : la dissolution filtrée et évaporée jusqu'à siccité donnera le carbonate de potasse pur, à quelques traces de nitrite de potasse et de cyanure de potassium près.

Si l'on avait opéré avec un mélange contenant une partie de crème de tartre et deux parties de nitre, comme ce dernier sel aurait fourni assez d'oxygène pour brûler tout le carbone du tartre, le résidu aurait été blanc, et il aurait porté le nom de *flux blanc*, dont on se sert comme *fondant* et non comme *réducteur;* le flux blanc est aussi du carbonate de potasse, mais il contient des quantités assez sensibles d'azotate de potasse.

Enfin, quand on veut se procurer du carbonate de potasse parfaitement pur, il faut calciner, dans une capsule d'argent, du sel d'oseille (bioxalate de potasse). Le résidu est du carbonate de potasse qui ne renferme aucune trace ni de cyanure ni d'azotate : on le dissout, on le filtre, on l'évapore à siccité, et on l'introduit encore chaud dans des flacons bien secs qui seront ensuite soigneusement bouchés, pour empêcher l'entrée de l'humidité.

384. Propriétés et usages du carbonate de potasse. — Le carbonate de potasse se présente sous la forme d'une masse blanche pulvérulente, d'une saveur âcre et d'une réaction très-alcaline; il fond à une température rouge sans se décomposer; l'eau en dissout son poids à la température ordinaire; il est insoluble dans l'alcool; lorsqu'il cristallise dans une dissolution aqueuse concentrée, il renferme 2 molécules d'eau, et affecte la forme de tables rhomboïdales.

A une température élevée, le carbonate de potasse est décomposé par la vapeur d'eau, qui lui enlève son acide carbonique; il

est également décomposé par le charbon, qui le réduit à l'état de potassium, en donnant naissance à de l'oxyde de carbone (352).

Soumis à un courant d'acide carbonique, il en absorbe un équivalent, et passe à l'état de bicarbonate.

Bouilli avec de l'oxyde de calcium (*chaux caustique*), il se décarbonate et devient oxyde de potassium (355).

Le carbonate de potasse bien sec renferme :

Potasse	68,11
Acide carbonique	31,89
	100,00

Le carbonate de potasse est employé très-fréquemment dans les laboratoires, comme fondant, pour l'analyse des minéraux. Il est la base des savons mous, et il sert souvent au blanchissage du linge, pour donner plus de force à la lessive.

BICARBONATE DE POTASSE.

$KO,CO^2,HO,CO^2 = 100$ ou 1250.

385. **Préparation et propriétés du bicarbonate de potasse.** — En faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique dans une dissolution de carbonate de potasse, contenant une partie de ce sel pour 4 à 5 parties d'eau, on obtient, par le repos du liquide, des cristaux de bicarbonate de potasse, qu'on lave modérément avec un peu d'eau froide.

Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux à réaction alcaline et à saveur peu alcalescente : 100 parties d'eau à 10° dissolvent 23,33 parties de bicarbonate, et à la température de 20°, 100 parties d'eau en dissolvent 26,91.

(Poggiale.)

Par l'ébullition, le bicarbonate de potasse perd d'abord le quart de son acide carbonique et passe à l'état de sesquicarbonate $[(KO)^2,3CO^2]$. Plus tard, il se réduit à l'état de simple carbonate.

Par une légère calcination, il perd la moitié de son acide carbonique, les éléments d'une molécule d'eau, et passe à l'état de carbonate neutre.

Le caractère de sa pureté consiste à ne pas produire le moindre précipité dans les dissolutions magnésiennes. Il est composé :

de Potasse..................	47
d'Acide carbonique.........	44
d'Eau......................	9
	100

Il est employé en médecine.

SILICATE DE POTASSE.

385 *bis*. **Préparation et usages du silicate de potasse, ou verre fusible de Fuchs.** — Si l'on fond un mélange formé de 10 parties de potasse du commerce, de 15 parties de quartz pulvérisé et de 1 partie de charbon, on obtient un verre qui, dissous dans 5 parties d'eau bouillante et ensuite étendu sur des tissus, ou du bois, se dessèche rapidement et forme un enduit vitreux : c'est pourquoi on l'appelle verre soluble; cependant il ne se dissout pas dans l'eau froide, de sorte que les objets qui en sont recouverts conservent leur vernis, bien qu'ils soient exposés à l'air humide. Sa composition n'est pas encore bien fixée, mais il paraît avoir pour formule $(KO)^3,SiO^3$. On s'est servi de cette sorte de verre pour rendre incombustibles les bois, les toiles, les décors des salles de spectacle; aujourd'hui il est remplacé par les phosphates et les borates ammoniacaux, et encore mieux par le chlorure de calcium. Le verre soluble de Fuchs est un excellent moyen pour recoller les objets en verre ou en porcelaine qui ne sont pas destinés à renfermer de l'eau bouillante. Il a été proposé comme véhicule des couleurs dans la peinture sur pierre, sur bois, sur métaux, sur verre, sur porcelaine. En broyant le charbon divisé qui sert à fabriquer l'encre de Chine avec une dissolution de silicate de potasse, on obtient une encre indestructible par les agents chimiques. Une décoction de cochenille, mêlée à une dissolution de silicate de potasse, donne une encre rouge qui résiste longtemps à l'action du chlore et des acides.

Le silicate de potasse est très-employé actuellement pour silicatiser les façades des édifices et les mettre ainsi à l'abri des dégradations occasionnées par les agents climatériques. La chaux des matériaux de construction (plâtre, pierres calcaires, etc.), se trouvant en contact avec du silicate de potasse, enlève à ce sel son acide silicique et passe à l'état de silicate de chaux, corps très-compacte, imperméable et réfractaire aux agents atmosphé-

riques : la potasse du silicate passe de son côté à l'état de sulfate et de carbonate que les pluies enlèveront par lavage.

(KULMANN.)

386. **Caractères des sels à base de potasse.**— On reconnaît que la base d'un sel donné est de la potasse, aux caractères suivants :

1° Le chlorure de platine y produit un précipité jaune qui est un double chlorure de platine et de potassium.

2° L'acide hydrofluosilicique versé dans les dissolutions potassiques donne lieu à un précipité gélatineux opalescent de fluorure double de potassium et de silicium.

3° L'acide perchlorique donne lieu à un dépôt blanc cristallin de perchlorate de potasse.

4° L'acide tartrique et le sulfate d'alumine, mêlés séparément à des dissolutions concentrées de sels potassiques, donnent aussi des précipités caractéristiques de bitartrate de potasse ou d'alun ; mais ces deux réactifs supposent dans les dissolutions une quantité notable de sel à base de potasse. Les réactifs n[os] 1 et 2 sont les meilleurs, et on ne doit jamais employer l'un sans l'autre, car le chlorure de platine précipite en jaune les sels ammoniacaux, et l'acide hydrofluosilicique précipite également les sels à base de soude.

RÉSUMÉ.

368. Le *sulfate de potasse* (KO,SO^3) est tiré directement de l'eau de la mer ou indirectement, comme produit secondaire, de certaines préparations chimiques; on le prépare encore en saturant la potasse avec de l'acide sulfurique. Sel incolore, amer, soluble dans l'eau et non dans l'alcool, fusible sans altération. En se combinant avec un équivalent d'acide sulfurique normal (HO,SO^3), il devient bisulfate de potasse(KO,SO^3, HO,SO^3).

369 à **373.** L'*azotate de potasse* (KO,AzO^5), *salpêtre* ou *nitre,* est un produit naturel des pays chauds ; dans les pays tempérés, les nitrates naturels sont à base terreuse; on les amène à l'état de salpêtre au moyen du carbonate de potasse. L'azotate de potasse est en cristaux prismatiques d'une saveur fraîche et un peu amère, fusibles, décomposables à une température élevée, en dégageant de l'oxygène ; c'est pourquoi il facilite la combustion du charbon, du soufre, etc., etc. Il sert principalement à la fabrication de la poudre.

374. La formation spontanée de l'azotate de potasse est attribuée, dans les pays chauds, à l'action de l'électricité sur les éléments de l'air ; dans les pays tempérés, à l'oxydation de l'ammoniaque et à la porosité ; et lorsque l'ammoniaque fait défaut, on attribue la nitrification à l'ac-

tion des bases, de l'humidité et de la porosité sur l'azote et l'oxygène de l'air.

375 à 378. La *poudre à canon* fabriquée en France se compose à peu près de 75 parties de nitre, 12,5 de charbon et 12,5 de soufre ; ce qui correspond approximativement à un équivalent d'azotate de potasse, un équivalent de soufre et trois équivalents de charbon ; celui-ci pouvant brûler entièrement aux dépens de l'oxygène du salpêtre, on voit pourquoi la poudre brûle sans l'intervention de l'air. Ses effets tiennent à la grande quantité de gaz qu'elle engendre en brûlant. Un volume de poudre donne naissance à peu près à 193 volumes de gaz, dont la tension est égale à environ 4,373 atmosphères.

379-380. Le *chlorate de potasse* (KO,ClO^5) est un oxydant de premier ordre, et sert principalement à la fabrication des capsules fulminantes. On le prépare en faisant arriver du chlore dans une dissolution concentrée de potasse. Lames hexagonales souvent irisées, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool : fusible à 400° et décomposable à une température plus élevée, en oxygène, en chlorure de potassium et en perchlorate de potasse (KO,ClO^7) ; à une température encore plus élevée, le perchlorate de potasse se décompose lui-même en chlorure de potassium et en oxygène.

381. L'*hypochlorite de potasse* (eau de Javelle [$KO,ClO + KCl$]) se prépare en faisant arriver du chlore dans une dissolution étendue de carbonate de potasse. Il sert au blanchiment et comme antiseptique.

381 *bis*. On obtient le cyanate de potasse (KO,C^2AzO) en traitant par l'alcool bouillant le produit de la calcination d'un mélange de peroxyde de manganèse et de prussiate jaune de potasse. Les propriétés les plus remarquables de ce sel sont de se décomposer sous l'influence de l'eau en carbonate d'ammoniaque et en carbonate de potasse, et de donner naissance à de l'*urée* lorsqu'il est mêlé à une dissolution de sulfate d'ammoniaque.

382 à 384. Lorsque le *carbonate de potasse* (KO, CO^2) est tiré des cendres des végétaux, il porte le nom de potasse perlasse d'Amérique ou de Russie, selon sa provenance. Par ce moyen, il n'est pas pur, il l'est davantage, en calcinant de l'oxalate de potasse ; si l'on calcine un mélange de crème de tartre et de salpêtre par parties égales, on a le *flux noir* qui, lessivé, donne du carbonate de potasse presque pur. Masse blanche pulvérulente, à saveur âcre, à réaction alcaline, très-déliquescente et très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool ; fusible sans décomposition. Il sert comme fondant, et à la préparation des savons mous.

385. En saturant le carbonate de potasse par de l'acide carbonique, on obtient le *bicarbonate de potasse* (KO,CO^2,HO,CO^2), sel cristallisé en prismes rhomboïdaux, non déliquescent, décomposable, par la chaleur, en acide carbonique et en carbonate neutre ; soluble dans l'eau ; sa dissolution perd, en bouillant, d'abord le quart de son acide carbonique, et, enfin, la moitié. Lorsque ce sel ne renferme pas de carbonate neutre, il ne doit pas troubler les dissolutions magnésiennes.

385 *bis*. En fondant du carbonate de potasse et du quartz, on obtient le *silicate de potasse ou verre fusible de Fuchs*, qui a été employé pour

rendre incombustibles les charpentes, les toiles, etc., et qui sert aujourd'hui à la silicatisation des constructions.

386. Les principaux réactifs qui font reconnaître les sels potassiques sont le *chlorure de platine* et l'*acide hydrofluosilicique*.

XXXe LEÇON

SODIUM ET SES COMPOSÉS BINAIRES

SOMMAIRE. — 387. Préparation du *sodium* : (*a*) par le procédé des laboratoires ; (*b*) par le procédé industriel. — 388. Propriétés et usages du sodium. — 389. Préparation, propriétés et usages du *protoxyde de sodium hydraté* ou *soude*. — 390. Préparation, propriétés et usages du *monosulfure de sodium*. — 391. Propriétés et usages du *chlorure de sodium*. — 391 *bis*. Extraction du chlorure de sodium du *sel gemme*. — 392. Extraction du chlorure de sodium des *sources salées*. — 393. Extraction du chlorure de sodium de l'*eau de mer* : (*a*) dans l'ouest de la France ; (*b*) dans le midi de la France ; (c) dans le nord de l'Europe. — 394. Utilisation des *eaux mères des marais salants*. — 395. *Bromure, iodure, cyanure de sodium*. — RÉSUMÉ.

SODIUM.

Na = 23 ou 287,50.

387. **Préparation du sodium.** — Ce que nous avons dit sur la préparation du potassium (352) est généralement applicable à celle du sodium ; seulement les détails sont plus simples et plus faciles, et le résultat définitif est toujours plus assuré et plus économique. Aussi le prix du sodium, qui était encore, il y a quelques années, de 3,000 francs le kilogramme, est-il descendu à 20 ou 25. C'est grâce aux persévérants et judicieux travaux de M. H. Sainte-Claire Deville que la science et les arts peuvent disposer de ce métal comme d'une matière première de peu de valeur, élargir ainsi le champ des découvertes, et rendre usuels des produits qu'on ne trouvait jadis que dans les riches collections.

a. *Préparation par le procédé des laboratoires*. Les dispositions matérielles de l'opération sont, à très-peu près, les mêmes que celles du potassium, ainsi qu'on peut le voir par la figure 141.

A la simple inspection de cet appareil, on voit qu'il ne diffère pas essentiellement de celui qui sert à la préparation du potassium (*fig.* 134), à cela près qu'ici le récipient aplati qui reçoit le métal, en sortant de la cornue, n'est pas horizontal, comme pour

le potassium, mais vertical, puisque le sodium ne s'y arrête pas. Cette circonstance a nécessité de légères modifications dans

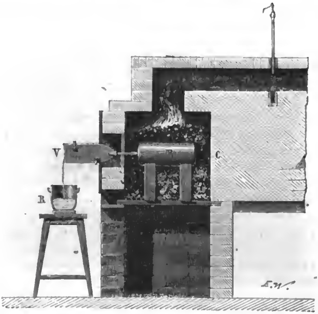


Fig. 141. — Appareil pour la préparation du sodium au moyen des bouteilles à mercure.

B bouteille à mercure où se trouve le mélange qui doit produire le sodium.
i, *i* briques réfractaires qui supportent la bouteille.
V récipient aplati de MM. Mareska et Donny, légèrement modifié.
R vase contenant de l'huile de schiste où tombe le sodium.
C fourneau à cuve parallélipipédique.

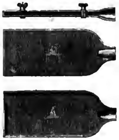


Fig. 142. — Pièces constituant le récipient à sodium de MM. Mareska et Donny, modifié par M. H. Sainte-Claire Deville.

la construction du récipient, modifications qu'on saisit immédiatement en comparant la figure 142 à la figure 133.

Le mélange qui doit être contenu dans les bouteilles est formé :

de Carbonate de soude.......	30
de Houille.................	13
de Craie...................	5

Le carbonate de soude doit provenir des cristaux de soude fortement séchés et broyés assez finement; la houille doit être sèche et à longue flamme; la craie est celle de Meudon : le mélange doit être très-intime, et s'il a été préalablement calciné, chaque bouteille pourra en contenir $3^{kil},5$; sinon, 2 kil. seulement.

La température nécessaire à la réduction du carbonate de soude par le charbon n'est pas très-élevée, aussi les bouteilles ne sont-elles pas lutées. La réduction doit être menée rapidement sur un feu de coke pendant à peu près deux heures. Dès que la bouteille est convenablement chaude, et avant qu'on adapte le récipient aplati, il en sort des gaz abondants colorés en jaune, qui, au bout d'une demi-heure, se convertissent en une fumée blanche où l'on pourrait soupçonner la présence de vapeur de sodium ; cependant le récipient ne doit être engagé dans le canon de la bouteille que lorsqu'une tige de fer, introduite dans ce même canon, en sort enduite du sodium qui brûle à l'air.

Quand la fabrication marche bien, on ne recueille que du métal pur; les matières carburées qui gênent tant la préparation du potassium, sont presque inconnues dans celle du sodium. Pour le livrer au commerce, on fond le sodium sous une petite couche d'huile de schiste, qu'on décante au moment où le métal est bien liquide. On le moule alors dans des lingotières comme s'il s'agissait de plomb; lorsqu'on se met loin de l'eau pour faire cette opération, il n'y a aucun danger que le sodium s'enflamme. Enfin, pour donner une idée du facile maniement de ce métal, il suffit de dire qu'on en remplit des pots énormes, qu'on expédie après les avoir soigneusement fermés, et sans qu'il y ait dans les pots ni huile de schiste ni naphte.

b. Fabrication continue du sodium. Dès que la consommation du sodium est devenue considérable, on a préféré un procédé qui n'impliquât pas d'intermittences, et qui permît de rendre continue la production du métal. On a donc remplacé les bouteilles par des cylindres qu'on charge et décharge par l'extrémité postérieure. Ces cylindres sont lutés et enveloppés d'un manchon réfractaire (*fig.* 143).

Le mélange doit être contenu dans des gargousses de toile ou

de papier; et, s'il a été fortement calciné, son poids peut être, pour chaque charge, de 18 à 20 kilogrammes. Quand on renouvelle la charge, on retire le récipient, pour prévenir tout engorgement, on introduit dans le canon une tige de fer qu'on enlève dès que le nouveau chargement est terminé : à la première ap-

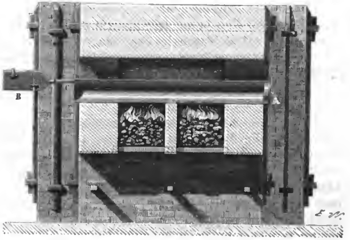


Fig. 143. — Fabrication du sodium par la méthode des cylindres.

A tampon mobile qui ferme l'ouverture du cylindre par laquelle on introduit la charge.
C canon long de 5 à 6 centimètres adapté à vis à une ouverture pratiquée au bord antérieur du cylindre près de la paroi.
B récipient aplati pareil à celui de la figure 141.

parition de la flamme de sodium, on ajuste le récipient, et dès lors l'opération marche avec une très-grande régularité.

Nous renvoyons pour plus de détails au mémoire inséré, par M. H. Sainte-Claire Deville, dans le XLVI[e] volume des *Annales de chimie et de physique*, p. 415 et suiv., troisième série.

388. **Propriétés et usages du sodium.** — Le sodium a un éclat argentin; sa densité est 0,972; il est mou à 15°; il fond à 90° et bout à la chaleur rouge. Ce métal peut être laminé entre deux feuilles de papier, coupé, manié à l'air sans accidents, si les doigts et les instruments ne sont pas mouillés. Il peut être impunément chauffé à l'air bien au delà de son point de fusion sans prendre feu : suivant M. H. Deville, la vapeur seule du sodium serait inflammable, et la combustion vive du métal n'a lieu qu'à une température peu éloignée de son point d'ébullition.

Le spectre de la flamme du sodium est continu depuis le rouge jusqu'au violet, à l'exception de la double raie D, qui se détache en noir foncé et comme velouté sur le fond brillant du spectre. (FIZEAU.) C'est un phénomène précisément inverse de celui que donne la flamme du gaz dans laquelle on introduit du sodium. Avec ces flammes, en effet, tous les rayons du spectre manquent, à l'exception de ceux qui forment la raie D, de façon que, dans ce cas, la raie D est d'un jaune très-brillant et caractérise ainsi la présence de ce métal. D'après les expériences de MM. Bunsen et Kirchhoff, l'apparition de la raie jaune caractéristique du sodium ne manque jamais, dès que dans l'air où brûle la flamme du gaz se trouve $\frac{1}{3000000}$ de milligramme de chlorure de sodium, ce qui correspond à $\frac{2}{15000000}$ de sodium.

Le sodium exposé à l'air se ternit immédiatement, puisqu'il se couvre d'un voile d'oxyde, et l'oxydation totale de la masse marcherait assez vite si son exposition à l'air se prolongeait : aussi doit-on conserver le sodium dans du naphte ou dans tout autre carbure d'hydrogène liquide.

Quand on jette un petit morceau de sodium dans de l'eau, on remarque que le métal devient le centre d'une effervescence qui est due au dégagement de l'hydrogène de l'eau que le métal même décompose ; mais on ne voit ni flamme ni mouvement giratoire, comme pour le potassium. C'est que la chaleur dégagée au moment de l'oxydation du métal n'est pas aussi forte que celle qui provient de l'oxydation du potassium. Cependant il ne faut pas croire qu'elle soit trop peu élevée pour enflammer l'hydrogène; si cela n'a pas lieu, c'est que le foyer calorifique est sans cesse refroidi par la masse de l'eau avec laquelle il se trouve en contact. Somme toute, en évitant ce refroidissement, on verra l'hydrogène s'enflammer. En effet, si l'on fixe le sodium par une matière gluante, telle qu'une dissolution épaisse de gomme, et si on laisse tomber quelques gouttes d'eau sur le métal, à l'instant même la flamme se manifeste ; elle est jaune, parce qu'elle contient de la vapeur d'oxyde de sodium. Il est donc évident que ce métal, en décomposant l'eau, dégage beaucoup de chaleur, mais, dans quelques cas, pas assez pour que l'excès sur la portion absorbée par le milieu suffise pour enflammer l'hydrogène.

Bien que le sodium soit très-docile et incomparablement plus aisé à manier que le potassium, il arrive néanmoins quelquefois que, lorsqu'il se trouve en contact avec l'eau, il donne lieu à des

explosions qui ne sont pas sans danger. Griffin, en voulant montrer la décomposition de l'eau par le sodium, introduisit dans une cloche où se trouvait de l'eau un morceau de ce métal : l'action était à peine commencée que la cloche vola en éclats ; nous-même nous fûmes blessé à un œil par l'explosion d'un morceau de sodium qui s'était enflammé sur l'eau.

La cause de ces accidents n'est pas positivement connue, mais nous sommes porté à croire que c'est surtout le sodium très-ancien qui est à redouter. Par l'action du temps, le sodium cristallise et devient perméable à l'huile de naphte; comme il est imprégné d'une substance très-inflammable, on conçoit que, porté à une température élevée, il puisse occasionner une explosion.

La facile préparation du sodium, et son bas prix, le font employer dans les laboratoires à la place du potassium : la fabrication de l'aluminium en absorbe une fort grande quantité.

PRINCIPALES COMBINAISONS BINAIRES DU SODIUM

OXYDE DE SODIUM HYDRATÉ.

$NaO,HO = 40$ ou 500.

Le sodium, en se combinant avec l'oxygène, donne, ains que le potassium, un protoxyde et un peroxyde anhydres, qui, dissous dans l'eau, passent à l'état de *protoxyde hydraté* ou de *soude*.

389. **Préparation, propriétés et usages du protoxyde de sodium hydraté, ou soude.** — Tout ce que nous avons dit sur la préparation, les propriétés et les usages de l'oxyde de potassium (355 à 357) est applicable, sans aucune restriction, à l'oxyde de sodium.

Il y a donc une *soude à la chaux* et une *soude à l'alcool* comme il y a une *potasse à la chaux* et une *potasse à l'alcool;* la seule différence à noter, c'est que la soude, exposée à l'air, se liquéfie comme la potasse; mais, tandis que celle-ci reste liquide tout en absorbant l'acide carbonique de l'air, la soude se dessèche et devient pulvérulente : c'est que le carbonate de potasse est déliquescent, tandis que celui de soude ne l'est pas.

L'eau qui hydrate la soude, ne pouvant pas être expulsée par la chaleur, peut être considérée comme jouant, dans la combinaison, le rôle d'acide ; aussi les acides seuls ont la propriété de

la remplacer pour former les sels à base de soude ; alors la composition centésimale de l'oxyde de sodium représente :

Sodium.................	74,18
Oxygène..................	25,82
	100,00

Les applications de la soude sont les mêmes que celles de la potasse.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE SOUFRE

Le sodium peut contracter différents degrés de sulfuration ; on en connaît déjà cinq.

Monosulfure.................	NaS
Bisulfure....................	NaS^2
Trisulfure....................	NaS^3
Quadrisulfure................	NaS^4
Pentasulfure.................	NaS^5

De toutes ces combinaisons, la plus importante est le *monosulfure*, fort employé en médecine, et qui sert en outre aux chimistes commme un réactif commode, sûr et facile à trouver dans un très-grand état de pureté.

MONOSULFURE DE SODIUM.

$NaS + 9\ aq = 120$ ou 1512.

390. **Préparation, propriétés et usages du monosulfure de sodium.** — On le prépare en recevant dans une dissolution de soude à 36° aréométriques de Baumé, un courant de gaz acide hydrosulfurique jusqu'à saturation : dès que ce point est atteint, la liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. C'est pourquoi il faut que le tube abducteur de l'appareil ait un large diamètre pour prévenir l'obstruction.

Le sulfure de sodium cristallise en gros prismes incolores et transparents ; son goût est à la fois caustique et sulfureux ; sa dissolution a une forte réaction alcaline. Par l'ensemble de ses caractères, le monosulfure de sodium a une grande analogie avec celui de potassium ; mais, sous le rapport de l'application, il a une supériorité incontestable sur ce dernier, parce qu'il résiste plus longtemps à l'action de l'air.

100 parties de monosulfure de sodium cristallisé renferment :

Sulfure de sodium.......	32,49
Eau	67,51
	100,00

Le monosulfure anhydre est composé :

de Sodium..............	58,95
de Soufre..............	41,05
	100,00

Il est très-employé à la préparation des bains de *Baréges artificiels.*

COMBINAISONS HALOGÉNIQUES DU SODIUM

CHLORURE DE SODIUM.

$NaCl = 58,43$ ou 730,70.

Le *chlorure de sodium ou sel marin*, étant extrait de l'eau de mer, nous ne parlerons pas des moyens de le préparer dans les laboratoires ; moyens, du reste, qui consistent à saturer la soude ou son carbonate par de l'acide chlorhydrique. Nous ferons connaître seulement les propriétés du chlorure de sodium, et nous examinerons ensuite sa fabrication en grand.

391. **Propriétés et usages du chlorure de sodium.** — Cristaux cubiques dont la densité est égale à 2,13 ; leur saveur est salée : à la chaleur rouge ils décrépitent d'abord, puis ils fondent en répandant des vapeurs très-visibles. La solubilité du chlorure de sodium augmente faiblement avec la température : 100 parties d'eau à 13° en dissolvent 35,8, et au degré de l'ébullition elles n'en dissolvent que 40,4. Lorsqu'une dissolution saturée de chlorure de sodium est exposée à — 12°, les cristaux qu'elle laisse déposer sont prismatiques et hydratés ; ils renferment 4 molécules d'eau :

$$NaCl + 4aq.$$

Le chlorure de sodium pur n'est pas déliquescent, mais il le devient quand l'hygromètre marque plus de 86° ; cependant le sel marin qui renferme de petites quantités de chlorure de magnésium, corps très-déliquescent, est toujours quelque peu humide.

Quand on fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution saturée de chlorure de sodium, ce composé se sépare entièrement ; c'est encore lui qui se dépose le premier, si l'on opère sur un mélange des deux chlorures alcalins (Margueritte) ; ce qui prouve que le chlorure de sodium est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de sodium est employé, sous le nom de *sel marin* ou *sel de cuisine*, dans l'économie domestique, soit pour assaisonner les aliments, soit pour conserver les viandes. On en emploie considérablement dans la fabrication de l'acide chlorhydrique, du sulfate de soude et des chlorures.

Le chlorure de sodium est un des corps les plus répandus dans la nature, et sa présence dans l'atmosphère ne manque jamais. Cela doit être, car la surface de la terre est plus qu'aux deux tiers couverte d'une solution de chlorure de sodium, qui par le choc incessant des vagues produit continuellement de la poussière d'eau. Les gouttelettes d'eau de mer répandues ainsi dans l'atmosphère, abandonnent, par l'évaporation, une poussière très-ténue de chlorure de sodium.

Cette poussière est probablement destinée à fournir aux êtres d'organisation inférieure les sels que les animaux supérieurs et les plantes enlèvent au sol. Il est possible qu'une substance jouissant de propriétés antiseptiques comme le sel marin, et toujours présente dans l'air, ne soit pas sans influence pour combattre la propagation des influences miasmatiques.

La diffusion du sel marin explique la présence, on peut dire constante, de la raie jaune lumineuse, indicative du sodium dans le spectre des flammes artificielles, puisque la poussière qui se dépose sur les objets même dans l'intérieur des appartements contient du chlorure de sodium. (Bunsen et Kirchhoff.)

391 *bis*. **Extraction du chlorure de sodium du sel gemme.** — Il y a trois sources auxquelles on puise de préférence pour se procurer le chlorure de sodium : le *sel gemme*, les *sources salées*, et *l'eau de la mer*.

Les principales exploitations du sel gemme sont celles de Cardona en Espagne, et de Vieliczka en Pologne : ces dernières s'étendent des environs de Cracovie jusqu'au pied septentrional des monts Karpathes, et ont 33,000 kilomètres carrés de surface. On pourra se faire une idée de leur richesse, quand on saura que, dans le courant d'un siècle, on en a tiré à peu près six cents millions de quintaux de sel.

Le sel gemme s'extrait par deux procédés essentiellement différents : à l'état solide, en établissant des puits et des galeries, absolument comme pour toute substance minérale superposée par couches ; à l'état liquide, au moyen de la dissolution. Dans le premier cas, et seulement lorsque le sel est pur, on se borne à l'extraire et à le pulvériser pour le livrer ainsi au commerce. Dans le second cas, on le dissout dans la mine même, en suivant deux procédés distincts.

Dans le pays de Salzbourg et dans quelques localités de la Souabe, on divise généralement l'intérieur de la mine en un certain nombre de compartiments ou *chambres de dissolution*, dans chacune desquelles on fait arriver des eaux douces ; dès qu'on les juge saturées, on les soutire d'ordinaire à l'aide d'un siphon, qui, une fois amorcé, peut avoir un jeu continu, si l'on a soin de faire arriver un peu plus d'eau douce que le siphon ne débite d'eau salée : en réglant l'affluence de la première et l'orifice d'écoulement de la seconde, on est sûr d'avoir la saturation.

Dans la plus grande partie des mines de la Souabe, on atteint le gîte salifère au moyen d'un trou de sonde d'assez forte dimension, dans lequel on établit une pompe aspirante à piston creux. Les eaux douces que l'on trouve sur les lieux, ou que l'on amène de dehors, pénètrent dans l'espace annulaire compris entre les parois du trou de sonde et les tuyaux d'ascension de la pompe, et se chargent peu à peu de sel : en vertu de l'accroissement de leur densité, elles tombent au fond au fur et à mesure. Dans le commencement, leur degré de salure est très-faible, parce qu'elles restent peu de temps en contact avec le sel ; mais bientôt il se forme de vastes cavités qui deviennent autant de réservoirs où l'eau séjourne longtemps, et présente alors à l'extrémité de la pompe, qui y est plongée jusqu'au fond, des couches liquides toujours saturées. En effet, au bout de quelques mois de manœuvre de la pompe, l'eau qu'elle extrait contient 27 p. °/₀ de sel.

Quel que soit le procédé qui sert à retirer de l'intérieur de la mine l'eau salée, il faut toujours la concentrer pour obtenir le sel. A cet effet, on la chauffe dans des chaudières ; mais comme la masse d'eau à évaporer est énorme, les appareils sont organisés de telle sorte qu'ils perdent le moins possible de chaleur. Ainsi, un certain nombre de chaudières sont chauffées directement, d'autres le sont par la vapeur produite par les premières ; en outre, les fourneaux sont disposés de manière à chauffer en

même temps des volumes considérables d'air destiné à dessécher complétement le sel cristallisé.

Bien que les dissolutions qui sortent de la mine ne contiennent que très-peu de sels étrangers au chlorure de sodium, cependant, à force de se concentrer, elles finissent par en retenir des quantités trop considérables pour rester en dissolution; aussi, à la longue, les parois des chaudières de cristallisation se recouvrent-elles d'un *sulfate double à base de soude et de chaux*, lequel sulfate, une fois qu'il a atteint une certaine épaisseur, entrave le passage de la chaleur et oblige à suspendre le travail pour nettoyer les chaudières. A mesure que les dissolutions se concentrent, elles laissent déposer le sel gemme sous forme cristalline; pour l'avoir moins impur, un ouvrier trouble la cristallisation en promenant un râteau dans le liquide; en même temps, il ramène le sel déjà cristallisé vers les bords de la chaudière et l'entasse sur de petits plans inclinés où il s'égoutte. Les eaux mères renferment des chlorures de calcium et de magnésium.

La marche de l'exploitation du sel gemme est facile à saisir et à retenir : le sel est-il pur, on l'enlève par blocs; est-il impur, on le dissout sur les lieux, et à l'aide d'un siphon ou d'une pompe, on en retire la dissolution ; celle-ci, évaporée, donne le sel sous forme de cristaux. Les sels propres à l'eau, qui a servi à la dissolution, se séparent du sel gemme, les uns en se déposant à l'état de sulfate double de chaux et de soude, les autres en restant dans les eaux mères à l'état de chlorure de calcium et de magnésium.

392. **Extraction du chlorure de sodium des sources salées.** — Les *sources salées* proviennent d'eaux d'infiltration qui, dans leur course, ont rencontré du sel gemme. On trouve d'ordinaire cette sorte de sources dans les marnes, le grès bigarré, le muschelkalk, et quelquefois dans le lias. Elles sont en général inexploitables lorsqu'elles contiennent moins de 3 p. % de sel; et il est rare qu'elles en soient saturées. Cela tient à ce que, avant de jaillir, elles traversent différentes couches de terrains où elles se mêlent à des quantités plus ou moins considérables d'eau douce : de cette manière, leur teneur en sel devient si faible que l'on est obligé, avant de les chauffer, de leur faire subir une concentration préliminaire, en les évaporant à l'air : cette première opération est exécutée dans des appareils connus sous le nom de *bâtiments de graduation* (*fig.* 144).

Ces appareils consistent dans des murs formés par des fagots d'épines, retenus par des châssis de bois et recouverts par des hangars. La section de chaque mur présente un trapèze dont la

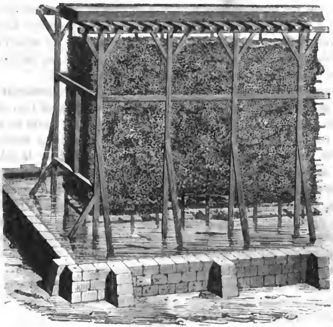


Fig. 144. — Bâtiment de graduation.

largeur est de 3 mètres environ en haut, et de 4 mètres en bas sur une hauteur de 12; la longueur varie de 200 à 500 mètres; chaque mur est aligné dans une direction perpendiculaire à celle du vent qui domine dans la localité; tous les murs forment un bâtiment reposant sur un terrain glaisé circonscrit par une enceinte en moellons et formant ainsi un seul et grand bassin.

Supposons à la partie supérieure du mur en fagots une rigole dans toute la longueur, et disposée de telle sorte que l'eau fournie par les pompes puisse se déverser, par de petites ouvertures, tantôt d'un côté, tantôt de l'autre des faces de ces fagots, et nous aurons une idée exacte de l'appareil. Il est aisé de comprendre que l'eau, tombant goutte à goutte à travers un tel système qui présente ainsi une immense surface à la direction du vent, doit subir, pendant ce lent trajet, une évaporation considérable,

et doit être notablement concentrée en arrivant dans le bassin : on concevra aussi que sa concentration augmentera d'autant plus, que cette opération se renouvellera successivement sur plusieurs bâtiments. Ainsi, pour donner un exemple, dans la saline de Sooden près d'Allendorf (Hesse), une eau qui contient 4 p. °/₀ de sel avant de parcourir le premier bâtiment de graduation, en possède 22 p. °/₀ en sortant du sixième. On estime que la quantité d'eau évaporée par an et par mètre carré est de 8 à 10 mètres cubes, selon la saison.

Lorsque l'eau salée est arrivée par ce moyen à contenir de 14 à 22 p. °/₀ de sel, on la fait évaporer sur le feu, et l'on suit la même marche que pour les eaux provenant des trous de sonde. Mais comme celles des sources salées sont beaucoup moins pures, le travail comprend deux opérations distinctes : le *schlotage* et le *salinage*. La première a pour but de séparer une grande partie des sels étrangers, la seconde d'isoler le chlorure de sodium. On procède à l'évaporation d'abord par une forte ébullition, opération qui provoque la séparation du *schlot* (sulfate double de soude et de chaux pareil à celui qui se forme pendant l'évaporation du sel gemme); puis lorsque le chlorure de sodium commence à se déposer, on laisse baisser la température pour éviter que le sulfate de magnésie ne cristallise à son tour. Mais plus le salinage avance, plus les eaux mères s'enrichissent de sels étrangers : le sel marin que l'on obtient alors étant impur, on est obligé de recommencer une nouvelle opération et de perdre les eaux mères.

M. Berthier a donné une indication qui a pour résultat de diminuer considérablement la perte inhérente à ce procédé. La présence du chlorure de magnésium dans les eaux mères entraîne une grande perte de sel marin, parce qu'il faut suspendre le salinage dès que le chlorure de magnésium lui-même commence à cristalliser; de sorte que les eaux mères contiennent, outre ce dernier corps et le sulfate de magnésie, une quantité assez notable du sel que l'on cherche. Mais si avant de commencer l'évaporation on introduit, dans les eaux qui sortent des bâtiments de graduation, de la chaux pour prendre la place de la magnésie qui se déposera, comme dans ces eaux il y a aussi du sulfate de soude, il s'opérera une double décomposition successive, donnant pour résultat la séparation d'une forte quantité de sulfate de chaux (gypse) : ce qui reste de ce sel dans l'eau se séparera pendant le schlotage, après s'être combiné avec

le sulfate de soude, toujours assez abondant dans les eaux naturellement salées.

L'introduction de la chaux dans le traitement des eaux salées, améliore tellement le procédé, qu'il peut ne pas se former d'eaux mères. L'idée de M. Berthier a donc été féconde.

393. **Extraction du chlorure de sodium de l'eau de mer.** — *a. Dans l'ouest de la France.* Le troisième procédé de préparation du sel ordinaire, étant fondé sur l'évaporation de l'eau de la mer, il sera utile que nous ayons sous les yeux la composition de celle-ci, pour mieux comprendre comment on peut utiliser les eaux mères qui accompagnent le principal produit.

		OCÉAN.		MÉDITERRANÉE.
Chlorure..	de sodium	25,10	....	27,22
	de potassium	0,50	....	0,70
	de magnésium	3,50	....	6,14
Sulfate....	de magnésie	5,78	....	7,02
	de chaux	0,15	....	0,15
Carbonate.	de magnésie	0,18	....	0,19
	de chaux	0,02	....	0,01
	de potasse	0,23	....	0,21
Iodures, bromures et matières organiques..		?	....	?
Eau et perte		964,54	....	958,36
		1000,00	....	1000,00

On appelle *marais salants* les emplacements destinés à l'évaporation de l'eau de la mer, pour en tirer les sels qu'elle tient en dissolution. La France en a sur les côtes de l'Océan et sur celles de la Méditerranée, c'est-à-dire à l'ouest et au midi. Les procédés suivis dans ces deux contrées, quoique semblables dans le fond et reposant sur les mêmes principes, varient néanmoins par quelques détails qui se rattachent à la différence des climats.

Dans les marais salants de l'Ouest, que nous prendrons comme exemple, l'eau est introduite, pendant que la mer est haute, dans un premier réservoir dont la profondeur varie de $0^m,60$ à 2 mètres, et la surface de 800 à 1,000 mètres carrés. Elle y dépose les matières qu'elle tient en suspension en même temps que sa température s'élève. De ce réservoir que l'on pourrait appeler l'épurateur, l'eau est conduite par un canal souterrain dans un premier système de bassins de $0^m,25$ à $1^m,45$ de profondeur, dont la surface totale est d'environ 400 mètres carrés. Comme tous ces bassins, au nombre de dix, sont séparés par des cloisons, et ne communiquent entre eux que par des ouvertures

étroites et alternes, et comme la pente y est extrêmement douce il en résulte que l'eau les parcourt avec lenteur et en décrivant des zigzags. Toutes ces circonstances contribuent déjà à augmenter son évaporation. Au surplus, elle quitte ce premier système de bassins, et passe dans un second en parcourant une rigole longue de 160 mètres. Ce second système est disposé comme le premier, si ce n'est qu'au lieu de dix compartiments ou dix bassins, il en contient seulement huit; leur surface totale est un peu moins étendue; l'eau le parcourt toujours avec lenteur et en faisant une course tortueuse : enfin, elle passe dans un troisième système pareillement disposé, mais qui ne se compose que de quatre bassins dont la surface totale est la même que celle du système précédent. Ici, l'eau est déjà à son maximum de concentration. En effet, elle se déverse à droite et à gauche par de petites rigoles dans une série d'aires où le sel se dépose.

Le sel marin ainsi préparé n'est pas pur; il renferme beaucoup de substances déliquescentes dont on le débarrasse en grande partie par un procédé aussi simple qu'ingénieux : on commence par mettre le sel impur en grandes masses auxquelles on donne la forme d'un tronc de cône surmonté d'une calotte sphérique, qu'on recouvre d'une couche de terre glaise soigneusement damée : celle-ci, tout en mettant le sel à l'abri de l'eau pluviale, l'entretient dans un état constant d'humidité; circonstance qui permet aux sels déliquescents de se liquéfier et de s'écouler par de petits canaux ménagés à la base des masses coniques. C'est un véritable terrage, analogue à celui des raffineries lorsqu'on blanchit le sucre en pains.

Le chlorure de sodium, obtenu par ce procédé, a la forme de petits cristaux, toujours souillés de terre qui leur donne un aspect grisâtre. L'analyse suivante nous fait connaître les autres impuretés :

ANALYSE DU SEL GRIS DES CÔTES DE BRETAGNE.

Chlorure..	de sodium.......	87,97
	de magnésium...	1,58
Sulfate....	de magnésie.....	0,50
	de chaux........	1,65
Matières terreuses		0,80
Eau et perte		7,50
		100,00

Pour le convertir en sel blanc, ou en sel presque pur, on suit

deux procédés : on le lave avec de l'eau déjà saturée de sel, ou bien on ajoute à sa dissolution une certaine quantité de chaux ; ensuite on fait évaporer le mélange au feu, comme dans l'extraction du sel des eaux naturellement salées.

b. Dans le midi de la France. La disposition générale d'un marais salant du Midi diffère peu de celle d'un marais de l'Ouest. Dans l'un et dans l'autre, l'eau de la mer, amenée dans un réservoir, s'y épure et s'évapore ensuite, en parcourant avec lenteur une série de bassins. Mais ici l'on remarque une première différence : dans l'Ouest, l'eau ne passe d'un système de bassins dans un autre, que pour remplacer celle qui s'est évaporée : dans le Midi, au contraire, elle ne change de système de bassins qu'après être tombée dans un puits d'où la retire une roue à tympan. L'eau se trouve ainsi livrée à un mouvement continuel ; sa surface se renouvelle sans cesse, et l'évaporation s'accroît considérablement. Lorsqu'elle est assez concentrée pour marquer 22° à 24° au pèse-sel de Baumé, on la fait entrer dans des aires où elle va déposer bientôt des cristaux de sel. Dès que le dépôt a atteint une épaisseur de $0^m,15$ à $0^m,18$, on l'égoutte dans les aires mêmes, puis on le réunit en énormes tas de forme pyramidale, que l'on recouvre avec des roseaux.

Sous le rapport de la récolte, le procédé du Midi diffère essentiellement de celui de l'Ouest ; car, ici, on recueille le produit presque tous les jours, et là, deux ou trois fois tout au plus chaque campagne. Les produits sont aussi différents : tandis que dans l'Ouest on obtient du sel gris en petits cristaux d'un ou deux millimètres seulement, dans le Midi le sel est en masses fortement agrégées et formées de cristaux très-blancs et très-volumineux. Au surplus, le sel préparé sur les côtes de l'Océan est beaucoup moins pur que celui que l'on prépare sur les côtes de la Méditerranée, et dont voici la composition :

ANALYSE DU SEL MARIN ORDINAIRE PRÉPARÉ DANS LE MIDI.

Chlorure..	de sodium.......	95,11
	de magnésium...	0,23
Sulfate....	de magnésie.....	1,30
	de chaux........	0,91
Matières terreuses		0,10
Eau et perte.		2,35
		100,00

c. Dans le nord de l'Europe. Dans le nord de l'Europe, pour

extraire le sel de l'eau de la mer, on emploie un procédé tout particulier, qui consiste à concentrer l'eau par congélation. L'eau salée jouit de la propriété de ne se solidifier qu'à une température de beaucoup inférieure à celle qui est nécessaire pour congeler l'eau ordinaire. En exposant donc de l'eau de mer à un certain refroidissement, elle se partage en deux parties : l'une solide, qui sera de l'eau pure; l'autre liquide, qui sera de l'eau très-chargée de sel. Si l'on enlève les glaçons, et si l'on répète cette opération plusieurs fois, on obtient une liqueur très-concentrée d'où l'on pourra tirer du sel par une simple évaporation au feu. Mais le sel préparé par ce procédé est encore plus impur que celui de l'Ouest. L'analyse ci-dessous le prouve.

ANALYSE DU SEL ORDINAIRE DES SALINES D'OUSTKOUT.

Chlorure..	de sodium.......	74,84
	d'aluminium.....	1,17
	de calcium.... .	5,21
	de magnésium...	3,58
Sulfate de soude..............		15,20
		100,00

A part ce procédé, qui n'est praticable que dans les contrées très-froides, tous ceux qui sont suivis dans l'Europe tempérée sont exclusivement fondés sur l'évaporation. Tantôt elle est effectuée par l'action de l'air (marais salants); tantôt par l'action du feu (eau salée des trous de sonde); enfin par l'action successive de l'un et de l'autre (eau des sources salées).

394. [**Utilisation des eaux mères des marais salants.** — Si l'on jette les yeux sur la composition de l'eau de mer, on voit qu'outre le chlorure de sodium, elle contient d'autres matières salines dont les bases et les acides sont d'un usage très-étendu ; la potasse, par exemple, et l'acide sulfurique. Il faut remarquer que la France ne peut se procurer ces deux substances qu'en payant un fort tribut à l'étranger : or, tous les ans on en jette à la mer des milliards de kilogrammes, puisqu'on y jette les eaux mères des marais salants. M. Ballard a fait voir comment ces eaux mères, si négligées, pouvaient contribuer, par un traitement bien entendu, à augmenter la richesse du pays. Pour bien saisir, au point de vue théorique, leur exploitation, il faut d'abord connaître leur composition, ou mieux encore, le rapport des quantités moyennes des sels qu'elles renferment :

	CHLORURES alcalins.	CHLORURE de magnésium	SULFATE de magnésie.
Eaux mères des salines de l'Ouest.	1	1,18	0,95
Eaux mères des salines du Midi ...	1	3,60	0,43

Suivons ensuite pas à pas les produits successifs de leur concentration. Ce que nous allons dire se rapporte aux eaux mères des salines du Midi, vu qu'elles sont plus riches que celles de l'Ouest.

Supposons qu'une certaine quantité d'eau mère marquant 30° aréométriques soit abandonnée dans une aire à l'évaporation spontanée ; à mesure qu'elle se concentrera, elle déposera du sel marin pendant le jour, et du sulfate de magnésie pendant la nuit : le premier sera l'effet de l'évaporation, le second du refroidissement.

Lorsque le liquide sera assez concentré pour marquer 34°, il déposera un sel double de potasse et de magnésie (KO,SO^3, $MgO,SO^3 + 6aq$) sans distinction entre le jour et la nuit; mais, lorsqu'il marquera 36°, il déposera, surtout pendant la nuit, un chlorure double de potassium et de magnésium (KCl, MgCl). Enfin, lorsqu'il marquera 40°, il ne contiendra plus que du chlorure de magnésium.

Ainsi, de 30° à 34° aréométriques, les eaux mères peuvent fournir successivement du sel marin et du sulfate de magnésie ; de 34° à 36°, du sulfate double de potasse et de magnésie ; de 36° à 40°, un chlorure double de magnésium et de potassium.

A part le sel marin, qui est le produit principal, tous les autres sels, fournis par les eaux mères, sont accessoires à l'exploitation, mais ils ne sont pas moins importants, à cause des applications de quelques-uns de leurs principes constituants. Il s'agit donc de bien saisir la série des opérations nécessaires pour séparer ces derniers. Nous y trouverons d'autant plus d'intérêt qu'il nous arrivera souvent de constater la justesse des principes que nous avons exposés en parlant des lois générales des sels.

D'après ce que nous avons dit relativement aux deux produits fournis alternativement par l'eau mère entre 30° et 40° aréométriques, on peut voir qu'en séparant celui de jour obtenu par évaporation, de celui de nuit obtenu par refroidissement, on aurait pour résultat, d'une part, le sel marin, et de l'autre, le sulfate de magnésie ; mais pour des raisons de convenance locale, et que l'on ne peut apprécier que sur les lieux, on laisse ces deux produits s'accumuler sur place, ce qui finit par donner

un mélange, qu'il s'agit de traiter de manière à séparer les deux sels, ou bien à lui faire subir des transformations dont le résultat définitif serait la formation d'un troisième sel plus utile que les deux autres.

La séparation assez nette du sulfate de magnésie deviendrait facile en dissolvant le mélange dans de l'eau à 30°, et en laissant refroidir la dissolution ; mais ce sel est d'une trop minime importance, et l'on peut faire mieux. Au lieu de dissoudre le mélange, comme nous venons de le dire, on le dissout dans de l'eau contenant une proportion de sel marin double de celle du sulfate de magnésie, qui se trouve dans le mélange même. A — 2°, cette dissolution laissera déposer une quantité de sulfate de soude qui représentera les $\frac{4}{5}$ du sulfate de magnésie qu'elle renfermait. Ce phénomène se rattache à la fois au principe du partage, et aux lois de Berthollet. Par cela seul que du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie se trouvent en présence dans la même liqueur, il est certain qu'il doit y avoir également du sulfate de soude et du chlorure de magnésium ; mais à — 2°, le premier de ces deux sels se sépare, attendu qu'à cette température il ne peut pas rester dissous ; la portion qui se dépose en détermine nécessairement une nouvelle formation, puisque l'équilibre primitif des quatre sels étant détruit, il s'en forme un nouveau avec des proportions différentes, mais comme la température ne change pas, le nouveau sulfate de soude se séparera à son tour, et ainsi de suite, jusqu'à la rencontre d'un équilibre qui sera stable dans les circonstances de l'expérience.

Disons maintenant pourquoi l'on fait intervenir un excès de sel marin. Nous savons qu'une liqueur saline n'est un bon dissolvant d'un sel que si ce dernier n'a rien de commun avec celui qu'elle renferme. Or, si l'on prend deux à deux les quatre sels dont nous parlons, on leur trouve toujours un principe de la même nature. En effet,

$$\frac{\text{Na Cl} \mid \text{Mg Cl}}{\text{NaO,SO}^3 \mid \text{MgO,SO}^3}.$$

En faisant donc intervenir un excès de chlorure de sodium, on doit diminuer la solubilité de tous les sels qui ont un principe commun avec lui ; le chlorure de magnésium et le sulfate de soude sont dans ce cas, mais le premier de ces deux corps, ayant une solubilité initiale beaucoup plus grande que celle de tous les autres, continue à rester dissous, tandis que le second se dépose.

Le sulfate de soude est employé à la fabrication de la soude et à celle du verre; il contribue ainsi à diminuer la consommation de l'acide sulfurique, et par conséquent celle du soufre, substance que nous achetons en partie à l'étranger.

Voyons maintenant de quelle manière on peut utiliser le deuxième produit accessoire, c'est-à-dire le *sulfate double de magnésie et de potasse*. Les Anglais font des achats considérables de ce double sel. Il est probable qu'ils s'en servent pour préparer à la fois du carbonate de magnésie et du sulfate de potasse, le premier employé dans la pharmacie, le second entrant dans la fabrication du verre fin. Quoi qu'il en soit, le sel double dont nous parlons peut être exporté tel qu'il est. D'un autre côté, son dédoublement n'étant pas facile à effectuer en grand, on peut l'appliquer comme il sort des marais salants soit à la fabrication de l'alun, soit à celle du carbonate de potasse, matières qui ont une grande valeur commerciale, et dont il sera fait mention ailleurs.

Le dédoublement du chlorure de magnésium et de potassium est très-facile; il suffit d'exposer ce double chlorure (tiré des eaux mères à 34° ou 40° aréométriques) à l'action de l'air un peu humide; le chlorure de magnésium tombe en déliquescence, et se sépare ainsi de celui de potassium. Ce dernier n'a pas une grande valeur par lui-même, mais en le mêlant à du sulfate de magnésie, on peut, par des évaporations et des refroidissements bien ménagés, le convertir en sulfate de potasse, sel d'un emploi plus général.

D'après ce que nous venons de dire, on voit que le but qu'on se propose d'atteindre par le traitement des eaux mères, est la production d'une grande quantité de sulfates alcalins. On y parvient par l'application des principes suivants : 1° deux sels qui, dissous dans le même liquide, n'engendrent aucun sel insoluble, se décomposent néanmoins de manière à donner naissance à quatre sels; 2° la décomposition de deux sels solubles peut être plus ou moins grande, suivant la solubilité de l'un des deux nouveaux sels; 3° une dissolution saline sera toujours un mauvais véhicule d'un sel qui aura un principe commun avec celui qu'elle contient déjà.

Voici quelques chiffres empruntés aux calculs de M. Ballard, et qui démontrent l'importance pratique de ces principes.

D'après la théorie, 200 hectares de marais salants devraient produire 2,500,000 kilog. de sulfate de soude; mais vu l'imper-

fection des moyens, on n'en obtient que 600,000 kilog. En admettant que ces moyens ne s'améliorent pas, il suffira d'affecter à cette exploitation 20,000 hectares de marais salants, pour recueillir tous les ans 60,000,000 de kilog. de sulfate de soude, quantité nécessaire pour fabriquer toute la soude dont la France a besoin. Mais qu'est-ce, pour ce pays, que 20,000 hectares de superficie inculte? Au surplus, cette superficie donnerait, en outre, 20,000,000 de kilog. de sulfate de potasse; c'est-à-dire quatre fois plus de matière première qu'il n'en faut pour fabriquer toute la potasse que l'industrie française consomme annuellement et qu'elle tire à grands frais d'Allemagne, de Russie et d'Amérique.

Cette exploitation promet un triple résultat :

1° Elle fera nécessairement baisser le prix des potasses et des soudes du commerce, qui sont la base de plusieurs industries importantes;

2° La France exportera de la potasse au lieu d'en importer;

3° Elle n'achètera plus que 8 à 10 millions de kilog. de soufre, car elle ne fabriquera plus toute cette portion d'acide sulfurique qui lui sert aujourd'hui pour faire des sulfates alcalins.] p (BALLARD.)

AUTRES COMBINAISONS HALOGÉNIQUES DU SODIUM.

Bromure de sodium	NaBr	= 103	ou 1287,50.
Iodure de sodium	NaI	= 149	ou 1862.
Cyanure de sodium.....	NaCy	= 46	ou 612.

395. Bromure, iodure et cyanure de sodium. — Le mode de préparation, les caractères chimiques et les usages de ces trois composés étant les mêmes que ceux des composés correspondants du potassium, nous nous en tenons à ce qui en a été dit dans la 28e leçon, paragraphes 360 à 366.

RÉSUMÉ.

387. On prépare le *sodium* par le même procédé qui sert à la préparation du potassium.

388. Le sodium a une densité égale à 0,972, fond à 90° et bout à la chaleur rouge; il s'oxyde immédiatement à l'air; décompose l'eau sans produire de flamme.

389. Le *protoxyde de sodium* (NaO,HO), ou la soude, s'obtient par l'action de la chaux sur le carbonate de soude. Le protoxyde de sodium

abandonné à l'air se liquéfie d'abord, mais ensuite la liqueur absorbe l'acide carbonique et se solidifie, en passant à l'état de carbonate de soude. La soude sert aux mêmes usages que la potasse.

390. Le *monosulfure de sodium* ($NaS + 9aq$) est un corps cristallisé qu'on prépare, en saturant une dissolution de soude à 36° aréométriques avec du gaz sulfhydrique : ne s'altérant qu'avec lenteur sous l'action de l'air, son emploi, comme réactif, est très-commode. Il sert à la préparation des bains artificiels de Baréges.

391. Le *chlorure de sodium* ($NaCl$) cristallise en cubes qui sont anhydres : à — 12°, il cristallise en prismes hydratés. Les cristaux cubiques décrépitent lorsqu'on les chauffe à une température élevée ; ils fondent à la chaleur rouge en répandant des vapeurs. Il est le principal assaisonnement alimentaire, et il sert, en outre, dans la fabrication de l'acide chlorhydrique, du sulfate de soude et du chlore.

391 *bis* à **393**. Le chlorure de sodium ou sel marin est extrait soit du *sel gemme*, soit des *sources salées*, soit de l'*eau de mer*. C'est par cette dernière méthode qu'on prépare le sel marin en France. L'eau de la mer est abandonnée à une évaporation spontanée, évaporation qui est facilitée par un léger mouvement du liquide.

394. On utilise les *eaux mères* qui ne donnent plus de sel marin, en en tirant des quantités considérables de sulfate de soude, de sulfate de potasse, et un sulfate double de magnésie et de potasse.

395. L'histoire chimique des autres composés halogéniques du sodium (*bromure de sodium* $NaBr$, *iodure de sodium* NaI, *cyanure de sodium* $NaCy$) est, sous tous les rapports, la même que celle des composés correspondants du potassium.

XXXI[e] LEÇON

COMBINAISONS SALINES DU SODIUM

SOMMAIRE. — 396. Préparation, propriétés et usages du *sulfate de soude*. — 397. Fabrication du *carbonate de soude artificiel* au moyen du sulfate de soude. — 398. Purification, propriétés et usages du carbonate de soude. — 399. Du *bicarbonate de soude*. — 400. Du *sesquicarbonate de soude*. — 400 *bis*. *Essais alcalimétriques*. — 401. État naturel, propriétés et usages de l'*azotate de soude*. — 402. Préparation, propriétés et usages du *phosphate de soude*. — 403. État naturel, propriétés et usages du *borate de soude*. — 404. Préparation du *borate de soude* ou *borax artificiel*. — 405. Préparation, propriétés et usages de l'*hyposulfite de soude*. — 406. Caractères des *sels de soude*. — 406 *bis*. Autres métaux alcalins. — RÉSUMÉ.

SULFATE DE SOUDE.

$$NaO,SO^3 + 10\ aq = 161 \text{ ou } 2012,50.$$

396. **Préparation, propriétés et usages du sulfate de soude.** — Nous savons que pour préparer l'acide chlorhydrique

on fait agir l'acide sulfurique sur le sel marin contenu dans des cylindres métalliques que l'on chauffe. La masse blanche spongieuse qui reste dans les cylindres est du *sulfate de soude anhydre*. Si on le dissout dans l'eau et qu'on le fasse cristalliser, on obtient de grands prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres.

L'aspect du sulfate de soude cristallisé est magnifique : aussi l'appelait-on autrefois *sel admirable de Glauber*. Ce corps mérite une mention dans l'histoire de la science. Jusqu'à Glauber, on n'avait connu, pour ainsi dire, que des sels naturels : c'est lui qui le premier a démontré l'existence de produits salins artificiels. En faisant connaître son *sel admirable* et son *sel secret* (sulfate d'ammoniaque), il fit croire à la possibilité d'en produire un grand nombre par les procédés de la chimie.

Le sulfate de soude exposé à l'air s'effleurit, car il se déshydrate; chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, et ensuite il subit la fusion ignée. Il est insoluble dans l'alcool, et soluble dans l'eau. Le trait le plus saillant de l'histoire de ce sel se rattache à sa solubilité. En effet, tandis que 100 parties d'eau à 32°,7 en dissolvent 50,65, considérées comme anhydres, elles n'en dissolvent que 42,65 à 103° : si bien qu'à partir de 0° jusqu'à environ 33°, la solubilité croît avec la température; ensuite elle décroît, bien que la température continue à augmenter. Il paraît prouvé que le sel qui se dissout régulièrement de 0° à 33° n'est pas de la même nature que celui qui se dissout ultérieurement; car tout le sulfate de soude qu'une dissolution abandonne entre 33° et 100° est anhydre, tandis que celui qui cristallise entre 33° et 0° est hydraté. On a même trouvé que le degré d'hydratation varie; tantôt il est de 8 équivalents d'eau, tantôt de 10, suivant certaines circonstances que M. Lœwel a étudiées avec soin [1]. En admettant que le sulfate de soude hydraté ne puisse pas exister à une température supérieure à 33°, et que la solubilité du sel anhydre soit plus grande à froid qu'à chaud, on se rend compte du rebroussement que l'on observe dans la courbe de solubilité.

Le sulfate de soude présente un cas de l'inertie des molécules, dont l'eau nous a donné ailleurs un exemple si remarquable : si l'on verse une légère couche d'huile ou d'essence de térébenthine sur une dissolution bouillante et saturée de sulfate de soude, et qu'on laisse refroidir peu à peu et tranquillement la

[1] *Observations sur la saturation des dissolutions salines. Annales de chimie et de physique*, 3e série, tomes XXIX et XXXVII.

liqueur, on verra qu'elle n'abandonne pas de cristaux; mais si l'on fait descendre une pointe de verre au travers de la couche d'huile jusqu'au contact de la dissolution saline, la cristallisation commencera aussitôt.

Le phénomène devient encore plus frappant lorsqu'on introduit la dissolution de sulfate de soude dans un tube de verre que l'on ferme ensuite à la lampe, après en avoir chassé l'air en faisant bouillir le liquide.

On remarque alors qu'il ne se forme point de cristaux dans la dissolution, même en la refroidissant à 0°; cependant, dans ce cas, elle renferme dix fois plus de sel qu'elle ne peut en contenir par son pouvoir dissolvant normal. On peut agiter le tube, on peut le retourner de toutes les manières, sans que la cristallisation se manifeste; mais si l'on brise brusquement la pointe effilée, le sel cristallise à l'instant même. Nous avons donné ailleurs l'explication de ces phénomènes.

Le sulfate de soude cristallisé contient :

Sulfate de soude anhydre.	44,08
Eau	55,92
	100,00

Dans le sulfate de soude anhydre, on trouve :

Soude...................	43,67
Acide sulfurique.........	56,33
	100,00

Le sulfate de soude peut se combiner avec un second équivalent d'acide sulfurique, et former un bisulfate qui devient hydraté en cristallisant dans l'eau. Sa composition est représentée par la formule :

$$NaO,SO^3,HO,SO^3 + 2\,aq.$$

Chauffé convenablement, il perd d'abord l'eau d'hydratation, ensuite celle de constitution; en cet état, il peut servir dans les laboratoires pour préparer l'acide sulfurique anhydre.

L'emploi le plus important du sulfate de soude ordinaire, en dehors de la préparation des mélanges réfrigérants, est celui qui a pour résultat la production du carbonate de soude.

CARBONATE DE SOUDE.

$NaO,CO^2 + 10\ aq = 143$ ou $1787,5$.

397. **Fabrication du carbonate de soude artificiel au moyen du sulfate de soude.** — Nous ne dirons pas dans quelles conjonctures on découvrit le procédé industriel pour transformer les sulfates alcalins en carbonates; il suffira de savoir que depuis cinquante ans le procédé proposé par Leblanc est resté intact au milieu de toutes les modifications, de toutes les révolutions que les progrès des sciences ont fait subir aux autres arts chimiques.

D'après les indications de Leblanc, on fait un mélange de

1,000 parties de sulfate de soude sec grossièrement concassé;
1,040 parties de carbonate de chaux en poudre;
530 parties de charbon de terre ou de bois, dont les $\frac{5}{6}$ bien broyés, et le reste en menus fragments.

On l'introduit dans un four de forme elliptique, et dont on voit ici une coupe verticale (*fig.* 145).

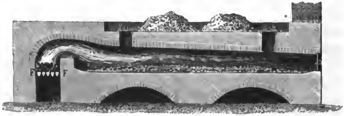


Fig. 145. — Four à soude.

La sole est construite en briques réfractaires; le mélange qui la recouvre est chauffé par la flamme qui sort du foyer F. Pour la commodité du travail, le mélange est introduit par les deux ouvertures *o*. A mesure que la température s'élève, il se ramollit, acquiert peu à peu une consistance pâteuse, et laisse dégager beaucoup d'oxyde de carbone. Pendant toute la chauffe, il doit être brassé. Dès que le dégagement gazeux a cessé, la matière est retirée du four et refroidie; on la pulvérise et on la lessive; les eaux de lessive évaporées donnent des cristaux de carbonate de soude. Le succès de l'opération dépend de la forme du four : s'il est de forme elliptique, le résultat est certain; s'il est quadrangulaire, l'expérience manque en partie, parce que très-probablement la chaleur ne peut pas y être uniformément répartie.

Voici les principales réactions qui ont lieu dans les fours à soude.

Les proportions que nous avons indiquées correspondent à peu près à :

2 équivalents de sulfate de soude,
3 — de carbonate de chaux,
9 — de carbone.

Par la réaction réciproque de ces trois corps, il se formera :

2	équivalents	de carbonate de soude...	= $2NaO,CO^2$
1	—	d'oxysulfure de calcium..	= $CaO,2CaS$
10	—	d'oxyde de carbone.. ...	= $10CO$

Comme l'oxyde de carbone se dégage et que l'oxysulfure de calcium est insoluble, en reprenant le résidu par de l'eau, on dissoudra seulement le carbonate de soude.

Tout ceci est facile à comprendre; mais que d'essais n'aura-t-on pas dû faire pour parvenir à former l'oxysulfure de calcium, de l'insolubilité duquel dépend la réussite du procédé! Car au point de vue théorique, pour transformer le sulfate de soude en carbonate et le carbonate de chaux en sulfate, on n'a besoin que d'un équivalent de chaque sel; mais lorsqu'on reprendra par l'eau le produit définitif de la réaction, l'on détruira ce que l'on aura fait, et l'on aura de nouveau du sulfate de soude ou du sulfure de sodium. En effet, si l'on verse du carbonate de soude sur deux dissolutions, l'une de sulfate de chaux, l'autre de sulfure de calcium, il se formera, dans les deux cas, du carbonate de chaux qui est insoluble. On voit donc que, *théoriquement*, la transformation du sulfate alcalin en carbonate n'est possible qu'à sec; mais, dans ce cas, lorsqu'on voudra séparer les deux nouveaux produits au moyen de l'eau, il y aura une transformation inverse et les deux sels primitifs se reproduiront. Il a donc fallu trouver que, par un excès de carbonate de chaux, on rend insoluble le sulfure de calcium, parce qu'il se combine avec de l'oxyde de ce même métal, et forme un oxysulfure insoluble lui-même. Encore une fois, que d'essais n'a-t-on pas dû faire pour arriver à cette découverte! C'est à la production de cet oxysulfure insoluble que l'industrie française doit de ne plus payer à l'étranger un tribut annuel de 20 millions de francs et de pouvoir fabriquer chez elle annuellement 70,000,000 de kilogrammmes de soude brute.

Le produit que l'on obtient par ce procédé n'est pas pur, mais il l'est beaucoup plus que le carbonate de soude qu'on se pro-

cure en lessivant les cendres des plantes marines, et notamment celles de la *barille d'Espagne*, qui est la plus riche en carbonate de soude.

398. **Purification, propriétés et usages du carbonate de soude.** — On trouve presque toujours dans le carbonate de soude du commerce un peu de sulfate de soude et de chlorure de sodium. Pour le débarrasser de ces impuretés, on en dissout, dans l'eau bouillante, une quantité suffisante pour que la dissolution puisse cristalliser en se refroidissant, et on a soin d'agiter continuellement le liquide pour que les cristaux qui se forment soient le moins volumineux possible. On verse ensuite cette sorte de poudre cristalline dans un entonnoir où on la lave avec de petites quantités d'eau distillée froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage, rendue acide par quelques gouttes d'acide azotique, ne soit plus troublée, ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de barium. Par une nouvelle dissolution dans l'eau bouillante, et par un refroidissement tranquille, on obtiendra de beaux cristaux très-purs.

Ce sel est sous la forme de gros prismes rhomboïdaux. Il est hydraté et efflorescent; chauffé, il subit d'abord la fusion aqueuse, plus tard la fusion ignée. La solubilité dans l'eau n'augmente pas régulièrement avec la température :

100 parties d'eau	à + 14°	en dissolvent	60,4.	
	à + 36°	—	833,0.	
	à + 104°	—	445.	(Payen.)

Cette propriété peut être démontrée dans un cours : il suffit de chauffer jusqu'à 100 ou 104° une dissolution saturée à la température de 36°, pour voir le liquide se troubler et déposer une partie du carbonate; le dépôt se redissoudra entièrement et la dissolution redeviendra limpide dès que sa température aura baissé jusqu'à 36°. Ce sel a une forte réaction alcaline, et son goût est caractéristique. On lui connaît plusieurs états d'hydratation qui dépendent de la température à laquelle la cristallisation a lieu : les cristaux qui se forment à la température ordinaire renferment toujours 10 équivalents d'eau, c'est-à-dire

Carbonate de soude anhydre..	37
Eau......................	63
	100

La vapeur d'eau, à une haute température, le décompose en

grande partie et le transforme en soude ordinaire (NaO,HO). Exposé dans une atmosphère d'acide carbonique, il absorbe de ce gaz et devient bicarbonate. Le carbonate de soude privé de son eau d'hydratation est composé

de Soude	58,50
d'Acide carbonique	41,50
	100,00

Le carbonate de soude tend à remplacer notablement celui de potasse, non-seulement à cause de son bas prix, mais parce qu'il est plus commode à transporter et à manier, surtout lorsqu'il a été privé de son eau de cristallisation. Il est plus facile à manier, car il n'est pas déliquescent; il est plus commode, attendu que son équivalent étant moins fort que celui du carbonate de potasse, il en faut moins pour obtenir, dans certains cas, le même résultat qu'on obtiendrait avec ce dernier carbonate. Si, pour faire disparaître une réaction acide, il est nécessaire d'employer 100 parties de carbonate de potasse, il n'en faudra que 66 de carbonate de soude anhydre. Cette particularité, jointe à celle de la non-déliquescence et du bas prix, expliquent la préférence du consommateur.

BICARBONATE DE SOUDE.

$NaO,CO^2,HO,CO^2 = 84$ ou 1050.

399. **Préparation, propriétés et usages du bicarbonate de soude.** — A Vichy, on profite de l'acide carbonique qui se dégage des eaux gazeuses naturelles pour préparer des masses de bicarbonate de soude. On fait arriver le gaz dans des chambres où se trouvent des toiles supportées par des châssis et recouvertes de carbonate de soude humide et concassé. Il se forme d'abord un sesquicarbonate, puis un bicarbonate; et comme ce dernier est moins hydraté que le sel dont il dérive, il en résulte que beaucoup d'eau, en devenant libre, entraîne nécessairement une certaine quantité de carbonate de soude et occasionne une perte; mais, par compensation, elle entraîne aussi des sulfates et des chlorures, de sorte que le bicarbonate que l'on trouve dans le commerce, quoique préparé avec du carbonate ordinaire, est pur, sauf qu'il renferme un peu de fer.

Le bicarbonate de soude cristallise en prismes rectangulaires à

quatre pans; il a une saveur salée, un peu urineuse, mais bien moins que le carbonate neutre; sa réaction est alcaline. L'eau froide en dissout environ $\frac{1}{13}$ de son poids; au delà de 70°, elle le décompose en lui faisant perdre successivement de l'acide carbonique, jusqu'à ce qu'il soit devenu carbonate neutre. Il est inutile de dire que le bicarbonate de soude, exposé à une température un peu élevée, perd la moitié de son acide. 100 parties de ce sel renferment :

Carbonate de potasse.....	63,08
Acide carbonique........	26,20
Eau...................	10,72
	100,00

Le bicarbonate de soude est la base des pastilles digestives de Vichy et sert à la préparation domestique des eaux gazeuses.

SESQUICARBONATE DE SOUDE.

$(NaO,CO^2)^2,HO,CO^2 + 3\ aq = 164$ ou 2050.

400. **Sesquicarbonate de soude.** — Le sesquicarbonate de soude n'a aucune importance par lui-même; si l'on en parle ici, c'est parce qu'on le trouve dans la nature sous le nom de *natron* ou de sel de *trona* : on le tire de Hongrie, d'Amérique, etc. Il provient d'incrustations salines occasionnées par l'évaporation des eaux de certains lacs. Sa formation paraît être le résultat de la réaction du sel marin sur le carbonate calcaire. Quoique hydraté, il n'est pas efflorescent, et il nous arrive en masses dures et compactes. Il sert aux mêmes usages que le carbonate de soude.

400 *bis*. **Essais alcalimétriques.** — D'après ce que nous avons dit sur la fabrication des carbonates alcalins, il est évident que le consommateur ne peut savoir à quoi s'en tenir sur la véritable valeur de ces produits, car ils ne sont que des mélanges variables, et la notion de leur provenance est insuffisante, puisque les causes de variation sont les mêmes pour toutes les localités. Heureusement, on connaît aujourd'hui des procédés très-simples, à l'aide desquels on peut savoir d'une manière très-approximative quelle est la quantité réelle de carbonate alcalin qui existe dans les potasses et les soudes du commerce. Ces procédés portent le nom de *procédés alcalimétriques* ; ils sont nombreux, mais nous examinerons seulement le plus usité, que l'on doit à

Gay-Lussac. Il est fondé sur la réaction que les carbonates alcalins exercent sur la teinture de tournesol et sur la parfaite neutralité qui les caractérise dès qu'ils sont transformés en sulfates.

Étant donnée une dissolution étendue d'alcali libre, de carbonate, de chlorure et de sulfate de potasse ou de soude, si l'on y introduit un acide étendu (l'acide sulfurique, par exemple), cet acide portera uniquement son action sur l'alcali libre et sur l'alcali carbonaté [1] ; tant que l'acide n'est pas en assez grande quantité pour saturer complétement l'un et l'autre, la liqueur aura une réaction alcaline qui disparaîtra dès que la saturation sera atteinte; mais une autre réaction paraîtra bientôt avec un caractère tout opposé; c'est-à-dire qu'elle sera acide, pour peu que l'on dépasse la limite de saturation.

Ajoutons que l'expérience a prouvé que pour neutraliser 4gr,816 de potasse pure (KO), ou 3gr,185 de soude (NaO), il faut employer exactement 5 grammes d'acide sulfurique très-concentré (HO,SO^3); et, si en opérant sur ces mêmes quantités de potasse ou de soude du commerce, on n'employait, pour les saturer, que 2gr,5 d'acide sulfurique, il est évident qu'elles ne renfermeraient que la moitié de leur poids d'alcali réel.

Voici la manière d'opérer. Au lieu de peser 4gr,816 de potasse à essayer, ou 3gr,185 de soude, on en prend dix fois autant, et on les dissout dans une quantité d'eau telle que le volume de la dissolution soit égal à un demi-litre : au moyen d'une pipette jaugée (*fig.* 146), on enlève 50cc de cette dissolution que le repos ou la filtration auront éclaircie, et on les verse dans un vase de verre (*fig.* 147), contenant un peu de teinture de tournesol et placé sur une feuille de papier blanc. Quant à l'acide sulfurique que l'on appelle *acide sulfurique normal*, on le prépare en mêlant 100 grammes d'acide monohydraté (HO,SO^3) à une quantité d'eau suffisante pour former le volume d'un litre; de sorte que 50cc de cet acide étendu renferment précisément 5 grammes d'acide monohydraté, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour saturer les 4gr,816 de potasse, ou les 3gr,185 de soude contenus dans les 50cc de dissolution. Pour apprécier le volume d'acide sulfurique qui sera employé à saturer l'alcali, on introduit l'acide normal dans une burette graduée qui porte le nom de *burette alcalimétrique* (*fig.* 148). Cet instrument est divisé en demi-centimètres cubes,

[1] Pour plus de simplicité on néglige ici l'action que l'acide sulfurique exerce sur le chlorure dont il déplace sans doute le chlore sous la forme d'acide chlorhydrique; mais dans l'essai, cet acide joue le même rôle que l'acide sulfurique.

et 100 divisions renferment, par conséquent, 5 grammes d'acide concentré. Voici comment on opère. Par le bec *b* de la burette B on verse de la liqueur acide sur les 50^{cc} de dissolution alcaline,



Fig. 146.



Fig. 147.



Fig. 148.

en imprimant un mouvement circulaire au vase qui les contient. La teinture de tournesol ne change pas d'abord de couleur, et l'acide carbonique ne se dégage pas, parce qu'il se porte sur le carbonate de potasse qui n'a pas encore été décomposé. Mais lorsque la moitié de la saturation est dépassée, et qu'elle est arrivée aux $\frac{11}{20}$ environ, l'acide carbonique commence à se dégager, et la liqueur prend une teinte rouge vineuse due à l'action que l'acide carbonique libre exerce sur la matière colorante du tournesol. On continue à verser de l'acide, mais avec beaucoup de précaution, et sans cesser d'agiter la liqueur; on essaie de temps en temps sa réaction en en déposant un peu, à l'aide d'une baguette de verre, sur du papier réactif bleu. Tant que la partie mouillée du papier ne devient pas rouge d'une manière permanente, il reste encore du carbonate à décomposer; mais lorsque la liqueur prend subitement la couleur pelure d'oignon (ce dont on s'aperçoit sans peine à la faveur du papier blanc), et que le trait fait sur le papier réactif produit une tache rouge durable, l'opération est terminée. On n'a plus qu'à lire, sur la graduation de la burette, le nombre des divisions employées pour opérer la saturation. S'il en a fallu, par exemple, 60, il est évident que la potasse ou la soude essayées contiennent $\frac{60}{100}$ d'alcali réel. C'est ce que l'on appelle déterminer le *titre pondéral* d'un alcali. Ce procédé est applicable à toute sorte d'alcali, soit carbonaté, soit caustique, même à des cendres dont on voudrait déterminer la richesse alcaline.

Deux essais alcalimétriques d'un même échantillon, faits à deux époques différentes, peuvent ne pas donner le même résultat. C'est que les soudes brutes renferment de l'oxysulfure de calcium ; ce composé, sous l'influence de l'air humide, passe à l'état de sulfate de chaux ; mais le contact prolongé du carbonate de soude et du sulfate de chaux humides donne lieu à une double décomposition dont le résultat est la formation de carbonate de chaux et de sulfate de soude. Il est évident que tout l'alcali, qui, dans ces conditions, passe à l'état de sulfate, échappe à l'essai alcalimétrique. (Pelouze.)

Voilà pourquoi, lorsqu'une soude a été exposée longtemps à l'air, son titre s'affaiblit.

La présence de sulfures solubles dans les soudes du commerce contribue à en fausser le titre alcalimétrique, car l'hydrogène sulfuré que rend libre l'acide normal, en agissant sur les sulfures, ne se comporte pas comme l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures. Ce dernier remplace dans l'essai la portion équivalente d'acide normal qui l'a rendu libre, tandis que l'hydrogène sulfuré ou se dégage en vertu de sa faible solubilité, ou s'il agit sur le tournesol, c'est pour le colorer en rouge vineux et non pas en pelure d'oignon. La présence des sulfures alcalins dans un alcali du commerce peut donc être la cause d'un titrage trop fort, et par conséquent erroné.

M. Lestelle a fait connaître les moyens de doser rapidement les sulfures solubles renfermés dans les soudes et les potasses du commerce.

Il prépare du nitrate d'argent neutre avec 27gr,690 d'argent fin : il dissout ce sel dans de l'eau distillée, à laquelle il ajoute 250cc d'ammoniaque pure, et il amène le mélange au volume exact d'un litre. Chaque centimètre cube de cette dissolution correspond à 0gr,010 de monosulfure de sodium, et à 0gr,014 de monosulfure de potassium. Il dissout ensuite dans l'eau la matière à analyser, il y ajoute de l'ammoniaque, porte à l'ébullition, puis verse goutte à goutte, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, la liqueur argentique ammoniacale, qui forme un précipité noir de sulfure d'argent. Lorsqu'il approche du terme où tout le soufre est précipité, il filtre et dans la liqueur filtrée il verse de nouveau de la liqueur titrée jusqu'à ce que, après des filtrations répétées, une goutte de celle-ci ne produise qu'un trouble léger.

S'il s'agit de quantités faibles de sulfure, on fait une liqueur

titrée, dont chaque centigramme correspondra à $0^{gr},005$ de sulfure de sodium, ou à $0^{gr},007$ de sulfure de potassium.

Ce procédé est fondé sur l'insolubilité du sulfure d'argent dans l'ammoniaque.

AZOTATE DE SOUDE.

$NaO,AzO^5 = 85$ ou $1062,5$.

401. **État naturel, propriétés et usages de l'azotate de soude.** — Sous le nom de salpêtre du Chili, on trouve dans le commerce une substance cristalline, qui est l'azotate de soude des chimistes, et dont le gisement le plus considérable est au Pérou ; en effet, il en a été exporté de cette contrée, dans l'espace de vingt-quatre ans, 8,036,108 quintaux. Ce sel cristallise en prismes rhomboédriques transparents, dont la saveur est fraîche et piquante ; il fond au-dessous du rouge et se décompose à une température plus élevée. Il est quelque peu déliquescent, ce qui le rend inapte à la fabrication de la poudre. A 16°, 100 parties d'eau en dissolvent 33. La solubilité de cet azotate augmente avec la température. Avant d'être purifié, il renferme presque toujours de l'iode à l'état d'iodate et d'iodure. (JACQUELAIN.)

Les propriétés chimiques de ce sel sont les mêmes que celles de l'azotate de potasse, qu'il remplace aujourd'hui dans la fabrication de l'acide azotique. On l'emploie aussi pour préparer l'azotate de potasse lui-même (salpêtre), en traitant sa dissolution par le chlorure de potassium. L'azotate de potasse se sépare en vertu des lois de Berthollet.

L'azotate de soude renferme :

Soude	36,47
Acide azotique...........	63,53
	100,00

PHOSPHATE DE SOUDE.

$(NaO)^2,HO,PhO^5 + 24aq = 358$ ou 4475.

402. **Préparation, propriétés et usages du phosphate de soude.** — Le *phosphate neutre de soude* est le seul phosphate alcalin que l'on rencontre dans le commerce et qu'on emploie souvent dans les laboratoires. On le prépare en décomposant le biphosphate de chaux (*voir la préparation du phosphore*) par du car-

bonate de soude : il se précipite du carbonate de chaux, et il reste dans la liqueur du phosphate de soude que l'on isole par évaporation.

Le phosphate de soude ordinaire cristallise en prismes rhomboïdaux qui s'effleurissent facilement ; il a un goût urineux et une réaction alcaline ; il est insoluble dans l'alcool, soluble dans 4 parties d'eau froide, et dans 2 parties d'eau bouillante. Abstraction faite de son eau d'hydratation, il renferme une molécule d'eau basique, deux de soude et une d'acide phosphorique. Lui enlève-t-on, par une calcination prolongée, sa molécule d'eau basique, il change de nature et devient *pyrophosphate de soude* $[(NaO)^2,PhO^5]$. Dans son état normal, et tel qu'on le trouve dans le commerce, il renferme 24 équivalents d'eau qui peuvent être éliminés à une température de beaucoup inférieure à celle qui est nécessaire pour expulser l'eau basique. Ce sel présente plusieurs degrés d'hydratation : lorsqu'il cristallise au-dessus de 30°, il ne contient que 15 molécules d'eau : dans certaines circonstances qui n'ont pas encore été bien déterminées, il peut s'hydrater encore davantage et en prendre 26. Ce sel présente donc 3 degrés d'hydratation.

1° $[(NaO)^2,HO,PhO^5 + 15aq.]$
2° $[(NaO)^2,HO,PhO^5 + 24aq.]$
3° $[(NaO)^2,HO,PhO^5 + 26aq.]$

Bien qu'anhydre, le phosphate de soude est un sel qui n'abandonne pas moins de l'eau lorsqu'il est exposé à une température élevée ; mais cette eau, répétons-le, y joue le rôle de base, si bien qu'on peut la remplacer par une base véritable.

En effet, si l'on verse sur une dissolution de ce sel, dont la réaction est alcaline, de l'azotate d'argent également dissous, qui est un sel neutre, on obtient un précipité jaune de phosphate d'argent, et la liqueur acquiert la réaction acide. Examine-t-on ce phosphate d'argent, on trouve qu'il est composé d'un équivalent d'acide phosphorique et de trois équivalents d'oxyde métallique.

$$\underbrace{(NaO)^2,HO,PhO}_{\text{Phosphate de soude.}} + \underbrace{3AgO,AzO^5}_{\text{Azotate d'argent.}} = \underbrace{(AgO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate d'argent.}} + \underbrace{2NaO,AzO^5}_{\text{Azotate de soude.}} + \underbrace{AzO^5,HO}_{\text{Acide azotique.}}$$

On voit que l'acide phosphorique a changé de base, mais non de

capacité de saturation; après la réaction, il contient 3 molécules d'oxyde d'argent, au lieu de deux de soude et une d'eau, que l'acide azotique a prises pour former, avec les deux premières, de l'azotate de soude, et avec la dernière, de l'azotate d'eau (acide azotique normal). Voilà donc pourquoi la liqueur est devenue acide.

En faisant la même expérience avec du phosphate de soude qui aurait été fortement calciné, et qui aurait perdu, par conséquent, son eau basique, on aurait un précipité blanc, composé d'une molécule d'acide phosphorique et de deux d'oxyde d'argent ; en outre la liqueur serait neutre.

$$\underbrace{(NaO)^2,PhO^5}_{\text{Pyrophosphate de soude.}} + \underbrace{2AgO,AzO^5}_{\text{Azotate d'argent.}} = \underbrace{(AgO)^2,PhO^5}_{\text{Pyrophosphate d'argent.}} + \underbrace{2NaO,AzO^5}_{\text{Azotate de soude.}},$$

Dès que le phosphate de soude perd son eau basique, il change sa capacité de saturation, et pour se saturer, il n'exige plus que deux molécules de base. Il est donc évident que cette portion d'eau, qu'avant les travaux de Graham on confondait avec l'eau d'hydratation, doit en être distincte, car elle ne peut être remplacée que par une base, sous peine de dénaturer l'acide.

Maintenant ne perdons pas de vue ce que nous avons appris dans la leçon sur le phosphore, et nous resterons convaincus que l'acide phosphorique est triatomique, et que le phosphate de soude ordinaire, malgré sa réaction alcaline, n'en est pas moins un sel neutre, puisqu'une molécule d'eau y joue le même rôle que toute autre base y jouerait.

Dans 100 parties de phosphate de soude ordinaire cristallisé, on trouve :

Sel anhydre..............	39,67
Eau....................	60,33
	100,00

Privé de son eau d'hydratation, ce sel renferme :

Soude..................	43,66
Acide phosphorique.....	50,00
Eau....................	6,34
	100,00

Dans les laboratoires on se sert de phosphate de soude pour préparer le *sel microcosmique* (phosphate double de soude et d'am-

moniaque). A cet effet, on dissout, dans 2 parties d'eau, 6 à 7 parties de phosphate de soude cristallisé et une partie de sel ammoniac. La dissolution, étant faite à chaud, laisse déposer, en se refroidissant, de gros cristaux transparents d'un sel double dont voici la composition : $NaO,HO,AzH^4,HO,PhO^5+8aq$.

Ce sel est précieux pour les essais au chalumeau, car en perdant son eau et son ammoniaque, il devient métaphosphate de soude (NaO,PhO^5). Or, lorsqu'il est fondu, ce sel a l'aspect d'un verre incolore, où il est facile d'observer les phénomènes de coloration occasionnés par les matières minérales auxquelles il sert de fondant. On trouve du *sel microcosmique* dans les urines dont on peut l'extraire facilement pour les besoins de l'agriculture.

BORATE DE SOUDE.

$NaO,2BoO^3 + 10\,aq = 190{,}78$ ou $2384{,}80$.

403. **État naturel, propriétés et usages du borate de soude.** — On trouve le *borate de soude* (*borax*) dans certains lacs d'où on le retire par évaporation. Autrefois on ne consommait que du borax naturel qui, sous le nom de *tinkal*, nous venait de l'Asie et de l'Amérique. Il nous coûtait quatre fois plus cher que celui que nous fabriquons aujourd'hui chez nous, avec de l'acide borique de Toscane.

Le borax naturel a une forme et une composition différentes de celles du borax artificiel. Le premier est prismatique, contient 47 p. 0/0 d'eau, et sa densité est 1,7 ; sa composition est représentée par la formule $NaO,2BoO^3+10aq$; le second est octaédrique, renferme 31 p. 0/0 d'eau ; sa densité est 1,8, et sa composition est représentée par $NaO,2BoO^3+5aq$.

D'après l'équivalent de l'acide borique ($BoO^3=34{,}89$), le borax est pour nous un biborate de soude ; pour ceux qui ont adopté un équivalent double, il n'est qu'un borate.

Le borax naturel a la forme de prismes hexaèdres terminés par des pyramides trièdres ; il a une saveur urineuse et une réaction alcaline ; il est soluble dans 12 fois son poids d'eau froide et dans 2 fois son poids d'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool : chauffé, il subit d'abord la fusion aqueuse, plus tard, la fusion ignée ; une fois fondu, il partage avec l'acide phosphorique le caractère de la viscosité ; refroidi, il a l'aspect vitreux et sa masse est parfaitement transparente.

A la forme et au degré d'hydratation près, le borax octaédri-

que a les mêmes propriétés que le prismatique. Les cristaux du borax artificiel (octaédrique) sont volumineux et adhèrent entre eux, de telle sorte qu'on pourrait les retirer des cristallisoirs sous la forme de plaques dures et sonores, tandis que les cristaux du borax prismatique n'ont presque aucune adhérence. Ces deux variétés se distinguent encore en ce que l'octaédrique reste transparente dans l'air sec et devient opaque dans l'air humide, tandis que la prismatique conserve sa transparence dans l'air humide et devient opaque dans l'air sec : c'est que la première variété, lorsqu'elle séjourne dans l'air humide, absorbe de l'eau, s'hydrate et devient prismatique ; cette dernière, au contraire, perd de l'eau dans l'air sec et devient octaédrique.

Le borax fondu a la propriété de dissoudre les oxydes métalliques, et, sa viscosité lui permettant de jouer le rôle de vernis, il abrite de l'action de l'air les matières avec lesquelles on le chauffe fortement. C'est pourquoi on s'en sert avec tant de succès dans la brasure du fer avec le cuivre, et de l'or avec divers alliages. Un métal ne peut se souder à un autre métal qu'à condition que leurs deux surfaces soient bien décapées : si l'une d'elles, et, à plus forte raison, si toutes les deux s'oxydent, la soudure devient impossible : c'est comme s'il y avait entre les deux surfaces métalliques une matière étrangère qui en empêcherait le contact. La présence du borax prévient cet inconvénient, car outre que ce sel dissout les oxydes déjà formés, il empêche qu'il ne s'en forme de nouveaux, puisqu'il tient les métaux à l'abri du contact de l'air. On aurait beaucoup de peine à former des alliages avec des métaux facilement oxydables, si l'on ne faisait pas intervenir le borax. On profite de sa faculté de dissoudre les oxydes pour l'employer comme fondant dans les essais au chalumeau ; en effet, plusieurs oxydes lui communiquent des colorations caractéristiques. Ainsi, le manganèse lui donnera une teinte violette ; le cobalt, un bleu intense ; le fer, une nuance vert-bouteille ; le chrome, le vert émeraude ; le cuivre, le vert clair. Il est à remarquer qu'il est consacré à cet usage non pas seulement parce qu'il dissout les oxydes, mais parce qu'il subit la fusion visqueuse. C'est pour ce même motif que le phosphate de soude ammoniacal (*sel microcosmique*) peut servir à son tour au même usage : sans cette dernière propriété, celle de dissoudre les oxydes serait insuffisante pour de pareils essais.

Si en effet on plie l'extrémité d'un fil de platine de manière à lui donner la forme d'un crochet ; si on la chauffe avec le dard du

chalumeau, et si on la plonge dans du borax en poudre, ce sel y adhère par un commencement de fusion, si bien qu'en chauffant de nouveau, on le liquéfie ; en vertu de sa nature visqueuse, le borax fondu forme une lentille entre les deux branches du crochet, où bien un globule qui reste suspendu à la courbure du crochet lui-même. On aurait obtenu le même résultat si l'on avait opéré avec tout autre sel susceptible de prendre, en fondant, l'état visqueux; on aurait échoué avec un sel n'ayant pas cette propriété : la lentille ne se serait pas formée, ou le globule serait tombé.

Le borax entre dans la composition de certains verres fins, dans celle des glaces, et dans l'émail de la porcelaine anglaise.

A l'état anhydre, il est composé :

de Soude................	30,76
d'Acide borique..........	69,24
	100,00

404. **Préparation du borate de soude.** — On purifie le borax naturel (le tinkal) en le faisant cristalliser plusieurs fois. Quant au borax artificiel, voici comment on procède.

Dans une grande cuve de bois, doublée de plomb et chauffée à la vapeur, on fait dissoudre 1,200 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé : la quantité d'eau doit être telle qu'avec celle produite par la condensation de la vapeur, son poids sera à peu près de 2,000 kilogrammes. Lorsque la dissolution est complète, on y introduit par fractions 1,000 kilogrammes d'acide borique de Toscane, qui chasse l'acide carbonique et se combine avec la soude : la saturation est achevée lorsque le liquide marque environ 21° Baumé. On laisse reposer pendant douze heures, et, au moyen d'un robinet placé à une certaine distance du fond, on fait passer la solution claire dans des cuves peu profondes et doublées de plomb, où elle ne tarde pas à cristalliser. Si le refroidissement est trop prompt, les cristaux seront très-petits et sans adhérence ; si le refroidissement, au contraire, est très-lent, les cristaux auront un volume considérable et satisferont ainsi aux exigences des consommateurs. Cependant l'industrie ne demande pas seulement des cristaux volumineux, mais des cristaux renfermant le moins d'eau possible et dont le transport, par conséquent, soit moins cher. A cet effet, on transforme le borax que l'on a obtenu par le procédé que nous venons de décrire, en borax octaédrique. Dans cet état, les cristaux non-seu-

lement seront gros et compactes, mais ils contiendront $\frac{1}{4}$ d'eau de moins, et, à cause de leur forte densité, ils renfermeront, sous le même volume, plus de matière active.

M. Payen prépare le borax octaédrique avec une dissolution, marquant 30° à 32° aréométriques, qu'il fait cristalliser entre 79° et 56°. Entre ces deux limites de température, le borax est octaédrique ; au-dessous, il est prismatique.

On voit donc qu'il arrive pour le borax ce qui arrive pour le phosphate de soude, pour le sulfate de soude, et pour beaucoup d'autres sels; c'est-à-dire que, selon les circonstances dans lesquelles leur cristallisation a eu lieu, ils peuvent avoir des degrés différents d'hydratation et par conséquent des formes géométriques diverses.

En résumé, le borax considéré anhydre est toujours le même : lorsqu'il a cristallisé à une température inférieure à 56°, il renferme 10 équivalents d'eau, et a une forme prismatique; lorsqu'il cristallise entre cette température et 79°, il ne renferme que 5 équivalents d'eau, et a une forme octaédrique. Quelle que soit sa forme, il la perdra, sous l'influence de la chaleur, pour devenir amorphe et anhydre; si la chaleur est poussée loin, il se transformera en un liquide visqueux, transparent et incolore, dissolvant les oxydes métalliques avec une extrême facilité.

HYPOSULFITE DE SOUDE.

$NaO,S^2O^2 + 5\ aq = 116$ ou 1450.

405. Préparation, propriétés et usages de l'hyposulfite de soude. — On prépare ce sel en saturant de soufre une dissolution bouillante de sulfite de soude : on soumet à l'évaporation la liqueur filtrée, et on obtient ainsi de grands prismes rhomboïdaux, terminés, aux deux extrémités, par une face oblique, et dont les arêtes aiguës sont remplacées par des faces.

On peut aussi préparer l'hyposulfite de soude en chauffant, dans une capsule en porcelaine, un mélange formé de 100 parties de carbonate de soude sec; et de 30 parties de fleur de soufre. On remue la masse pour renouveler sa surface et faciliter ainsi l'action de l'oxygène atmosphérique sur le sulfure de sodium qui se forme tout d'abord. On dissout dans l'eau, on filtre et on fait bouillir la liqueur avec des fleurs de soufre. Dès que le liquide est devenu presque incolore, on le filtre de nouveau et on le fait évaporer pour avoir de beaux cristaux.

L'hyposulfite de soude est incolore, inodore, d'une saveur très-amère et nauséabonde, inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il subit la fusion aqueuse, puis il devient anhydre; en chauffant davantage, il se décompose en sulfate de soude et en pentasulfure de sodium.

$$\underbrace{4NaO,S^2O^2}_{\text{Hyposulfite de soude anhydre.}} = \underbrace{SaS^5}_{\text{Pentasulfure de sodium.}} + \underbrace{3NaO,SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}}$$

Ce sel, traité par un acide, se décompose, laisse déposer du soufre, et dégage du gaz acide sulfureux. Il dissout plusieurs oxydes métalliques qu'il précipite plus tard sous forme de sulfure; il dissout aussi, avec une grande facilité, les composés halogéniques de l'argent (chlorure, bromure, iodure), propriété qui justifie son emploi dans la photographie et le daguerréotype. Il est un corps réducteur de premier ordre.

L'hyposulfite de soude cristallisé renferme :

Soude	27,58
Acide hyposulfurique.....	33,64
Eau	38,78
	100,00

406. **Caractères des sels de soude.** — Les caractères des sels de soude sont presque tous négatifs, et dès qu'on a reconnu qu'un sel est à base alcaline, on en conclura que la base est de la soude, par cela seul qu'il ne donnera aucune réaction des sels de potasse. Cependant l'acide hydrofluosilicique fait naître dans les dissolutions des sels sodiques un précipité gélatineux blanc, beaucoup moins opalescent que celui produit dans les mêmes circonstances par les sels potassiques. En outre, les sels de soude dissous donnent lieu à la formation d'un dépôt blanc, lorsqu'ils sont mis en contact avec une dissolution de *biméta-antimoniate de potasse* (antimoniate de potasse grenu). (FREMY.)

406 *bis*. **Autres métaux alcalins.** Trois autres métaux, très-voisins du sodium, ont été découverts dans ces derniers temps : le *césium*, le *rubidium* et le *thallium*. La nature et le plan de ce livre ne me permettent pas d'en parler autrement que pour marquer comment leur existence a été aperçue.

On savait que les spectres obtenus au moyen de lumières de différente nature n'avaient pas tous les mêmes caractères : la

lumière solaire et celle des planètes donnent des spectres caractérisés par de nombreuses raies obscures (lignes de Frauenhofer) très-étroites et parallèles à l'arête du prisme générateur du spectre. Les lumières, émanant des corps solides ou liquides portés à l'incandescence, donnent des spectres continus, c'est-à-dire sans raies : les flammes colorées par l'introduction de certains sels, l'arc voltaïque, et les étincelles électriques, donnent des spectres composés de lignes brillantes plus ou moins nombreuses, séparées par des intervalles relativement obscurs. On avait entrevu enfin la possibilité de changer les raies brillantes en raies obscures, et de rendre ainsi les spectres des lumières artificielles semblables à ceux provenant de la lumière solaire. Tels étaient les résultats acquis à la science, lorsque MM. Kirchhoff et Bunsen crurent les coordonner et les expliquer de la manière la plus heureuse, en donnant aux chimistes, dans l'observation du spectre provenant des flammes artificielles, un des moyens les plus délicats et les plus sensibles d'analyse que l'imagination humaine puisse se figurer. Que les raies des spectres soient obscures ou lumineuses, toujours est-il qu'elles sont invariables dans leurs positions respectives, et que les raies brillantes spéciales que l'introduction d'un sel métallique dans une flamme, fait paraître dans les spectres continus de cette même flamme, ont toujours les mêmes caractères de position, de dimension et de couleur; de sorte que chaque métal dénonce sa présence dans un corps incandescent, par le nombre, la position et la couleur des raies spéciales qu'il rend visibles dans le spectre continu provenant de la lumière réfractée de ce même corps incandescent. Chaque métal a donc ses raies spectrales : nous l'avons déjà marqué à l'occasion du potassium et du sodium. MM. Kirchhoff et Bunsen, en introduisant dans la flamme du gaz, certaines substances, remarquèrent dans le spectre des raies brillantes nouvelles, qui ne correspondaient à aucune des raies provenant de métaux connus; d'où ils conclurent à la présence de métaux nouveaux dans ces substances. C'est ainsi qu'ils découvrirent le césium dans les eaux minérales de Kreutznach et de Durkheim : ce même métal et le rubidium dans un mica lithionifère et un lépidolithe de Saxe; c'est ainsi que Crookes a entrevu le thallium dans le soufre natif de Lipari, et que M. Lamy l'a trouvé dans les boues des chambres de plomb où l'on se sert de pyrites de Theux, Namur et Philippeville. Ceux qui voudraient se faire une idée exacte de la méthode expé-

rimentale consulteront le mémoire de MM. Kirchhoff et Bunsen, *Annales de ch. et ph.*, t. XLII, p. 452, sér. 3e.

RÉSUMÉ.

396. Le *sulfate de soude* ($NaO,SO^3 + 10aq$) servant à la préparation du carbonate de soude artificiel, est obtenu en grand par l'action de l'acide sulfurique (HO,SO^3) sur le sel marin ou chlorure de sodium ($NaCl$). Il cristallise en beaux prismes à quatre pans. Ce sel est remarquable tant par l'irrégularité de sa courbe de solubilité, que par la difficulté avec laquelle, dans certaines circonstances, ses dissolutions sursaturées cristallisent.

397-398. Le *carbonate de soude artificiel* ($NaO,CO^2 + 10aq$) est le produit de la réaction réciproque du sulfate de soude, du carbonate de chaux et du charbon. Il en résulte de l'oxyde de carbone (CO) qui se dégage, de l'oxysulfure de calcium insoluble ($CaO,2CaS$) et du carbonate de soude qui, dissous dans l'eau, cristallisera, par suite de l'évaporation, en gros prismes rhomboïdaux. Le maximum de solubilité de ce sel est à 36°. A une température élevée, la vapeur d'eau réduit ce sel à l'état de soude (NaO). Il sert principalement à la fabrication des savons durs. Le carbonate de soude peut être extrait des cendres des plantes marines.

399. On prépare le *bicarbonate de soude* (NaO,CO^2,HO,CO^2) en faisant arriver de l'acide carbonique sur du carbonate de soude en petits fragments. Ce sel cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans; l'eau froide en dissout environ $\frac{1}{10}$ de son poids; à 70°, une dissolution de bicarbonate de soude commence à perdre une partie de son acide carbonique et, par une ébullition prolongée, le sel passe à l'état de carbonate neutre. Il sert à la préparation des pastilles de Vichy, et des eaux gazeuses par l'appareil de Briet.

400. Le *sesquicarbonate de soude* [$(NaO,CO^2)^2,HO,CO^2 + 3aq$] est le *natron* de la nature : il sert aux mêmes usages que le carbonate de soude.

400 *bis*. Le *procédé alcalimétrique* le plus suivi est celui de Gay-Lussac. Il est fondé sur la saturation de l'alcali contenu dans un poids connu d'une potasse ou d'une soude du commerce, au moyen d'acide sulfurique titré. La saturation est indiquée par le virement au rouge pelure d'oignon de la dissolution alcaline préalablement bleuie par le tournesol.

401. On trouve au Pérou de grandes masses d'*azotate de soude* (NaO,AzO^5) qui renferment un peu d'iode à l'état d'iodure et d'iodate. Ce sel cristallise en prismes rhomboédriques un peu déliquescents : aussi ne peut-il pas servir à la fabrication de la poudre. Il sert principalement à la préparation de l'acide azotique; mêlé à une dissolution de chlorure de potassium, il donne naissance à de l'azotate de potasse en vertu des lois de Berthollet.

402. Le *phosphate de soude* ordinaire [$(NaO)^2,HO,PhO^5 + 24aq$] est obtenu en décomposant le biphosphate de chaux par du carbonate de soude. Il cristallise en prismes rhomboïdaux : dans ce sel, une molécule

d'eau joue le rôle de base, de façon que l'acide phosphorique, qui est triatomique, se trouve saturé. Par la calcination, il se déshydrate, perd l'eau basique, et devient *pyrophosphate de soude* $[(NaO)^2,PhO^5]$ dont l'acide est biatomique. Il sert, dans les laboratoires, à la préparation du sel *microcosmique* ou *phosphate double de soude et d'ammoniaque* ($NaO,HO,AzH^3,HO,PhO^5 + 8aq$), sel fort utile pour les essais au chalumeau.

403. Le *tinkal* de certains lacs de l'Asie et de l'Amérique est un borate de soude comme le *borax*, à cela près qu'il renferme 10 équivalents d'eau et a la forme prismatique, tandis que le borax préparé artificiellement contient 5 équivalents d'eau d'hydratation et cristallise en octaèdres ($NaO,2BoO^3 + 5aq$). Le borax est remarquable par sa propriété de dissoudre les oxydes métalliques, de subir la fusion visqueuse et de se colorer suivant la nature de ces oxydes : aussi est-il employé non-seulement dans la brasure du fer avec le cuivre, et de l'or avec divers alliages, mais encore dans les essais au chalumeau.

404. On prépare le borax en saturant l'acide borique par le carbonate de soude, et en faisant cristalliser entre 56° et 79° une dissolution qui marque 30 à 32° aréométriques.

405. En saturant de soufre une dissolution bouillante de sulfate de soude (NaO,SO^3) on obtient l'*hyposulfite de soude* ($NaO,S^2O^2 + 5aq$) qui cristallise en grands prismes rhomboïdaux. Fortement chauffé, ce sel se décompose en sulfate de soude et en pentasulfure de sodium. Traité par un acide, il laisse déposer du soufre et dégage de l'acide sulfureux ; il est employé en photographie à cause de la facilité avec laquelle il dissout les composés halogéniques de l'argent.

406. L'*acide hydrofluosilicique* et le *biméta-antimoniate de potasse* donnent lieu à un dépôt blanc, lorsqu'on les introduit séparément dans une dissolution sodique : à ces deux réactions près, les caractères des sels à base de soude sont tous négatifs.

406 *bis*. Il existe d'autres métaux alcalins, le *césium*, le *rubidium* et le *thallium*, qui ont été découverts par les caractères particuliers qu'ils communiquent aux spectres des flammes dans lesquelles ils se trouvent en très-faible quantité.

XXXIIe LEÇON

LITHIUM, BARIUM, STRONTIUM.

SOMMAIRE. — 407. Historique et préparation du *lithium*. — 408. Propriétés du lithium. — 409. Préparation du *sulfate de lithine* par voie sèche au moyen du *lépidolithe*. — 410. Caractères des sels de lithine. — 411. Caractères qui séparent les composés lithiques des composés alcalins proprement dits. — 412. Préparation et propriétés du barium. — 413. Marche à suivre pour se procurer les principaux composés barytiques. — 414. Préparation et propriétés du *protoxyde de barium*. — 415. Préparation en grand de l'*oxyde de barium hydraté*. — 416. Préparation du *bioxyde de barium*. — 417. Préparation de l'*oxysulfure de barium*, dit improprement *sulfure de barium*. — 418. *Chlorure de barium;* sa préparation et ses propriétés. — 419. Préparation et propriétés de l'*azotate de baryte*. — 420. Préparation et usages du *sulfate de baryte artificiel*. — 421. *Carbonate de baryte artificiel;* sa préparation et ses propriétés. — 422. *Chlorate de baryte;* sa préparation et ses usages. — 423. Caractères des *sels de baryte*. — 424. Préparation du *strontium*. — 425. Propriétés de la *strontiane*. — 426. Propriétés du *chlorure de strontium*. — 427. *Azotate de strontiane;* ses propriétés et ses usages. — 428. Caractères distinctifs des *sels strontiques*.

LITHIUM.

Li = 6,53 ou 81,66.

Jusqu'à ces derniers temps, on a considéré le lithium comme un métal alcalin; mais depuis les recherches de M. Troost (*Annales de chimie et de physique*, t. LI, p. 103, 3e série), il paraît se rapprocher notablement du magnésium. Dans tous les cas, il joue, dans la série des *composés alcalins*, le même rôle que le magnésium dans la série des *composés alcalino-terreux*.

407. **Historique et préparation du lithium**. — Davy obtint le premier le lithium, en décomposant la lithine par la pile. MM. Bunsen et Matthiessen ayant remplacé la lithine par le chlorure de lithium, sont parvenus à en préparer des quantités suffisantes pour en étudier les principales propriétés. Moyennant quelques légères modifications, ce même procédé a servi à M. Troost pour préparer de grandes quantités de métal. C'est le procédé des chimistes allemands perfectionné par le chimiste français que nous allons décrire.

On dispose un creuset de fonte (*fig.* 149) de 12 centimètres de profondeur et d'une ouverture de 5 centimètres, de sorte qu'il soit hermétiquement fermé par un disque de fer ajusté au tour

et percé de deux ouvertures : l'une, de 5 millimètres, laisse passer un fil de fer, de l'épaisseur d'une aiguille à tricoter, qui servira de pôle négatif; l'autre, de 30 millimètres, reçoit un cylindre de tôle de 28 millimètres de diamètre intérieur qui des-

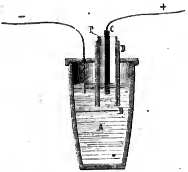


Fig. 149. — Préparation du lithium.

BB cylindre de tôle.
P tube de porcelaine.
C baguette de charbon des cornues.
A chlorure de lithium.

cend à peu près jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre de tôle est lui-même garni intérieurement d'un tube de porcelaine. C'est dans ce tube que plongera le pôle positif formé d'une petite baguette de charbon de cornues. On introduit par le tube de porcelaine assez de chlorure de lithium pour que, fondu, il occupe les $\frac{3}{4}$ de la capacité du creuset. L'appareil étant chauffé, soit par une forte lampe à double courant, soit dans un fourneau, est mis en communication avec 6 à 8 éléments de la pile de Bunsen : la décomposition commence aussitôt : le lithium va s'accumuler sur le fil de fer, et le chlore se dégage autour de la baguette : les gouttelettes de chlorure, qui seraient projetées sur le tube de porcelaine par le dégagement gazeux, retombent dans le creuset. L'expérience peut durer des heures entières, puisqu'il est facile de remplacer le chlorure qui se décompose en en introduisant de nouveaux morceaux par le tube en porcelaine.

408. **Propriétés du lithium.** — Ce métal a un éclat argentin que l'air sec ne ternit pas. Il est le plus léger de tous les corps solides connus, puisque sa densité, déterminée par MM. Bunsen et Matthiessen, est seulement 0,59 : aussi flotte-t-il sur l'huile de

naphte. Il fond à 180°; on peut l'étirer en fil et le laminer sans qu'il s'oxyde, pourvu que l'air ne soit pas humide. Cinq milligrammes de ce métal ont fourni à MM. Bunsen et Matthiessen un fil de près d'un mètre. A une température élevée, il brûle tranquillement avec une flamme blanche, due à la vapeur de lithium.

La présence de la vapeur de lithium dans une flamme, fait paraître dans le spectre de cette flamme deux raies tranchées, l'une jaune très-faible entre C et D de Frauenhofer et l'autre rouge et brillante entre B et C. Lorsque la température de la flamme est excessivement élevée, il se manifeste une troisième raie dont la teinte est bleue. A ces caractères, l'œil aperçoit la présence de $\frac{1}{1\,000\,000}$ de milligramme de carbonate de lithium dans l'air. C'est grâce à cette prodigieuse sensibilité qu'on a découvert de la lithine dans les cendres des plantes qui ont végété sur des terrains granitiques, dans le sang de l'homme, dans la pierre météoriques de Juvenas et de Parnallée (Hindoustan), et dans une multitude d'autres substances, dans lesquelles la présence du lithium n'avait jamais été soupçonnée.

L'analyse spectrale a montré que le lithium et par conséquent les composés lithiques, sont aussi répandus dans la nature que le potassium et le sodium, et il est rare que partout où ces deux derniers métaux se trouvent, le lithium ne s'y trouve aussi, mais en bien moindre quantité.

Le soufre attaque le lithium au-dessous de sa température de fusion, et forme un sulfure jaune soluble.

Le phosphore produit avec ce métal un composé brun qui, au contact de l'eau, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Le chlore, le brôme et l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

Le lithium attaque l'argent, l'or, le platine, et perce la lame sur laquelle on le fond.

Il décompose l'eau à froid sans fondre. Pour déterminer son inflammation, il faut le projeter sur l'acide sulfurique concentré.

(TROOST.)

COMPOSÉS LITHIQUES.

Les composés lithiques n'offrent pas assez d'intérêt, pour qu'on s'en occupe d'une manière spéciale et détaillée ; on indiquera seulement par quels moyens on obtient une dissolution de sul-

fate de lithine, sel qui est la source première de tous les autres composés lithiques.

409. **Préparation du sulfate de lithine par voie sèche au moyen du** LÉPIDOLITHE. (Troost.) — Le mica rosé de Bohême ou *lépidolithe* est si abondant dans ce pays, qu'il y forme des montagnes entières, et il y est employé pour les constructions, les piédestaux, les obélisques, etc., etc. Bien que peu riche en lithine, la modicité de son prix et la facilité de son traitement, en font la source la plus économique et la plus commode de cet oxyde.

Dans un fourneau à vent on fond un mélange formé :

de Lépidolithe pulvérisé....	1,000	grammes.
de Carbonate de baryte....	1,000	—
de Sulfate de baryte.......	500	—
de Sulfate de potasse.......	300	—

La fusion obtenue, on laisse refroidir le creuset, puis on le casse : on y trouve deux masses superposées et sans adhérence l'une avec l'autre ; celle qui occupe le fond du creuset a l'aspect vitreux, la masse supérieure est blanche et cristallisée ; elle est composée de sulfate de baryte, de sulfates alcalins et de sulfate de lithine. Pulvérisée et traitée par l'eau bouillante, elle laisse un résidu de sulfate de baryte, qui représente les $\frac{3}{4}$ de la masse : la dissolution contient seulement les sulfates alcalins et celui de lithine : abandonnée à une évaporation spontanée, elle donne du sulfate de potasse, du sulfate double de lithine et de potasse : le sulfate de soude cristallise à part.

Rien ne sera plus facile que d'en tirer le carbonate de lithine, qui servira à la préparation de tous les sels de cette base et de la base elle-même, sans parler des usages techniques auxquels il peut se prêter, ainsi que cela a déjà lieu en Allemagne.

Si l'on traite une dissolution de sulfate double de lithine et de potasse avec une quantité strictement nécessaire d'azotate de baryte, on fera passer les sulfates à l'état d'azotates : ceux-ci évaporés et calcinés avec l'acide oxalique donnent du carbonate de lithine mélangé de carbonate de potasse que l'on enlèvera par des lavages, ce dernier sel étant le plus soluble.

Si l'on veut du chlorure de lithium anhydre, pour la préparation du métal, on dissoudra le carbonate de lithine dans l'acide chlorhydrique, on ajoutera du sel ammoniac à la liqueur, et ensuite on l'évaporera jusqu'à siccité : le résidu sera introduit

dans un creuset qu'on couvrira soigneusement, et qu'on chauffera au rouge pour faire fondre le chlorure.

Enfin, pour obtenir de la lithine caustique, *oxyde de lithium hydraté*, on introduira de l'hydrate de baryte (415) dans une dissolution concentrée de sulfate de lithine.

410. **Caractères des sels de lithine.** — Les sels lithiques sont plus facilement décomposables par la chaleur que les sels alcalins : leurs dissolutions concentrées donnent un précipité de carbonate de lithine, lorsqu'on les mêle avec le carbonate de soude ou de potasse : rendues alcalines par un peu de potasse et mises en contact avec le phosphate de soude, elles donnent lieu à un précipité de phosphate de lithine soluble dans les acides et les sels ammoniacaux : chauffés au chalumeau, les sels lithiques colorent la flamme en rouge pourpre. Le chlorure de lithium et l'azotate de lithine colorent également en pourpre la flamme de l'alcool. Cette flamme examinée à l'aide du prisme ne donne qu'une série de bandes rouges dont le ton et l'intensité rappellent le rouge extrême du spectre. La soude, même à $\frac{1}{100}$, masque la coloration de la flamme lithique.

411. **Caractères qui séparent les composés lithiques des composés alcalins proprement dits.** (Troost.) — Le chlorure de lithium est soluble dans un mélange de parties égales d'alcool et d'éther ; les chlorures alcalins ne se dissolvent pas dans ce mélange.

Le bicarbonate de lithine est en grande partie décomposé par la chaleur, et ne se prête pas à la production du lithium.

Il n'existe ni alun, ni bisulfate de lithine, et le phosphate de cette base est insoluble. Enfin, contrairement à ce qu'on croyait, les alcalis et la lithine ne sont pas isomorphes.

Plus tard nous verrons que les mêmes caractères qui éloignent la lithine de la potasse et de la soude, la rapprochent de la magnésie.

BARIUM.

Ba = 68,5 ou 856,25.

412. **Préparation et propriétés du barium.** — Lorsqu'on soumet le chlorure de barium à l'action de la pile, ou l'oxyde de barium à l'action de la vapeur de potassium sous l'influence de la chaleur, on obtient le *barium* à l'état métallique. Qu'on suppose un tube de fer contenant deux nacelles de platine, dans

l'une desquelles se trouve du potassium, dans l'autre de la baryte : dès que le tube est porté au rouge, c'est-à-dire à la température nécessaire pour que le potassium puisse distiller, on y fait arriver un courant d'un gaz inerte (hydrogène ou azote); la vapeur de potassium sera entraînée sur la baryte qui perdra son oxygène et passera à l'état de barium métallique. L'appareil refroidi, on introduit du mercure dans la nacelle du barium, afin de former un amalgame de barium, et de séparer ainsi ce métal de la baryte non décomposée et du sous-oxyde de potassium. En chauffant l'amalgame dans une cornue, le mercure distille et le barium reste avec un éclat métallique argentin, une densité non encore bien déterminée, mais supérieure sans doute à 1,84, et une grande tendance à s'oxyder et à se ternir.

Le spectre provenant des flammes qui contiennent du barium est le plus compliqué des spectres des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux et en même temps le plus développé, car il s'étend depuis F de Frauenhofer jusqu'à C et au delà. Les raies nombreuses de ce spectre sont rouges, jaunes, orange, vertes, bleues ; mais les plus intenses et les plus caractéristiques sont trois vertes dont une près de la raie E de Frauenhofer, la seconde coïncidant avec E, et la troisième, moins sensible, est à égale distance de E et de D.

La sensibilité du barium à l'analyse du spectre est très-inférieure à celle des métaux alcalins, ce qui est dû peut-être à l'étendue de son spectre. L'œil aperçoit $\frac{1}{1000}$ de milligramme de sel de barium dans l'air.

Le barium décompose l'eau avec facilité, et il doit être conservé dans l'huile de naphte, ainsi que tous les métaux de la 1[re] section. Ce métal n'ayant pas encore été obtenu en grande quantité, l'étude de ses propriétés physiques est très-incomplète. Nous n'en dirons donc pas davantage, pour passer à ses composés qui nous offriront plus d'intérêt.

COMPOSÉS BARYTIQUES.

413. **Marche à suivre pour se procurer les principaux composés barytiques.** — Supposons que l'on ait à préparer

l'Oxyde...... }
le Sulfure..... } de barium ;
le Chlorure .. }

le Sulfate ....
l'Azotate .... } de baryte;
le Carbonate .

on cherchera d'abord le produit barytique naturel le plus facile à se procurer.

Sous le nom de *spath pesant*, les minéralogistes désignent le sulfate de baryte : ce composé est très-répandu dans la nature et son prix très-modéré.

Si l'on calcine dans un creuset un mélange intime de cette substance pulvérisée et de charbon, fait dans de telles proportions que tout l'oxygène du minéral puisse se convertir en oxyde de carbone, on aura du *sulfure de barium*.

$$\underbrace{BaO,SO^3}_{\text{Sulfate de baryte.}} + \underbrace{4C}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{4CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{BaS}_{\text{Sulfure de barium.}}$$

En traitant par l'eau le résidu de la calcination, on aura une dissolution de ce sulfure qui pourra servir à préparer toutes les autres combinaisons.

En effet, si l'on y verse de l'acide chlorhydrique, on aura du *chlorure de barium;* et si l'on y verse un oxacide quelconque, on aura un sel correspondant : tout sel soluble de baryte traité par une dissolution d'un carbonate alcalin déposera du carbonate de baryte : avec l'acide azotique on obtiendra de l'*azotate de baryte*, sel qui, décomposé par la calcination, laissera de la baryte caustique (oxyde de barium).

Passons à l'examen spécial de ceux de ces composés qu'il nous importe de connaître.

PROTOXYDE DE BARIUM.

$BaO = 76{,}5$ ou $956{,}25$.

414. Préparation et propriétés du protoxyde de barium. — Si l'on chauffe graduellement jusqu'au blanc un creuset en platine, contenant de l'azotate de baryte, ce sel fond, puis se décompose ; tout l'acide se dégage sous forme de vapeur nitreuse, et ce qui reste est l'oxyde de *barium* ou la *baryte.*

Si l'on opère en grand, on peut faire la calcination dans une cornue de fer, mais il ne faut pas employer une cornue de porcelaine ou de grès, car alors la baryte ne serait pas pure[1].

[1] D'après M. Jacquelain, on peut préparer la baryte (oxyde de barium) en faisant

L'oxyde de barium a l'aspect d'une masse spongieuse, friable, d'une couleur grisâtre. Il est formé :

de Barium	88,49
d'Oxygène...............	11,51
	100,00

Sa saveur est âcre et urineuse ; il est infusible ; exposé à l'air, il se délite et tombe en poussière. Il a une telle affinité pour l'eau, que lorsqu'on le met en contact avec ce liquide il produit le même bruit que produirait un fer rouge ; ce qui prouve que la chaleur qui se dégage est énorme, et que par conséquent l'affinité entre la baryte et l'eau doit être considérable. Quand on fait l'expérience avec beaucoup d'eau, l'oxyde de barium se divise, une grande partie se dissout, et communique à la liqueur une réaction fortement alcaline : si l'eau est chaude et si on la sature, elle abandonne, par le refroidissement, des cristaux d'hydrate de baryte ($BaO + 10aq$). Quelle que soit la température à laquelle on soumettra cet hydrate, il ne perdra que 9 molécules d'eau.

La dissolution de baryte, ou l'*eau de baryte*, doit être conservée dans des flacons bien bouchés, car elle est très-avide d'acide carbonique. Exposée à l'air, elle blanchit en très-peu de temps, par suite de la formation de carbonate de baryte. Cette base est un peu soluble dans l'esprit de bois (alcool méthylique) ; chauffée au rouge sombre, dans une atmosphère d'oxygène, elle absorbe de ce gaz une quantité égale à celle qu'elle contient, et passe à l'état de *bioxyde de barium*.

La baryte calcinée à l'air, en présence du charbon, se transforme très-facilement en cyanure de barium, lequel cyanure se décompose à la température de 300° environ, sous l'influence de la vapeur d'eau, en dégageant la totalité de l'azote qu'il renferme, sous la forme d'ammoniaque. (MARGUERITTE ET SOURDEVAL.)

Porté à l'incandescence dans une atmosphère de vapeur de phosphore ou de soufre, l'oxyde de barium se décompose, forme du phosphure ou du sulfure de barium ; mais, dans ce cas, l'oxygène ne se dégage point ; il se combine, lui aussi, avec les deux métalloïdes, et les acidifie : c'est pourquoi le sulfure et le phosphure de barium, préparés par ce procédé, sont toujours mêlés

agir la vapeur d'eau surchauffée sur un mélange formé de parties égales de carbonate de chaux et de carbonate de baryte.

à du sulfate et à du phosphate de baryte. L'oxyde de barium, ainsi que tous les composés barytiques solubles, ou pouvant le devenir dans l'estomac (carbonate de baryte, par exemple), sont vénéneux. Aussi empoisonne-t-on les rats avec une pâte où entre du carbonate de baryte.

415. **Préparation en grand de l'oxyde de barium hydraté pour les arts.** — On fait un mélange intime avec 100 parties de carbonate de baryte, soit naturel, soit artificiel, et 15 parties de charbon qu'on pulvérise très-finement. On ajoute à ce mélange de la colle d'amidon, ou toute autre matière susceptible de produire une pâte et de donner, par la calcination, un charbon très-divisé. Avec cette pâte, on fait des boulettes qu'on roule dans du charbon, après quoi on les place dans les pots dont se servent les fabricants de noir d'os, ou dans des cornues, et on les porte au rouge. On obtient ainsi un mélange de baryte caustique et de charbon : on jette le tout dans l'eau bouillante, on décante, on filtre, et on a, par le refroidissement, un hydrate de baryte cristallisé très-beau, contenant 10 équivalents d'eau. (De Massy.)

MM. Margueritte et Sourdeval emploient le brai de goudron de houille, au lieu de charbon, pour la réduction du carbonate. Ce mélange, dont le but est de présenter au carbonate à réduire le carbone réducteur, particule à particule, donne des résultats excellents.

BIOXYDE DE BARIUM.

$BaO^2 = 84,5$ ou $1056,25$.

416. **Préparation du bioxyde de barium.** — Nous avons déjà dit (418) que la baryte ou protoxyde de barium peut encore absorber de l'oxygène et passer à l'état de bioxyde. Ce fait était connu depuis longtemps, mais on était loin de soupçonner que l'absorption fût aussi prompte et aussi complète que M. Boussingault l'a démontré en 1852. Ce savant a trouvé que 250 grammes de baryte chauffée au rouge sombre, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'air, absorbent l'oxygène de cet air avec une telle netteté, qu'on peut comparer la baryte à un filtre qui ne laisserait passer que l'azote. Presque tous les traités de chimie répètent que pour préparer le bioxyde de barium, il importe que la baryte soit parfaitement anhydre, et l'oxygène très-sec; mais c'est une erreur, car M. Boussingault a montré que pour que l'absorption de l'oxygène soit prompte et com-

plète, l'intervention d'un peu de vapeur d'eau est au contraire indispensable.

Pour préparer le bioxyde de barium, on peut donc se borner à faire passer sur de la baryte chauffée au rouge sombre, non pas de l'oxygène, mais de l'air ordinaire purifié d'acide carbonique par une dissolution de potasse. L'appareil représenté par la figure 150 est très-convenable pour cette expérience.

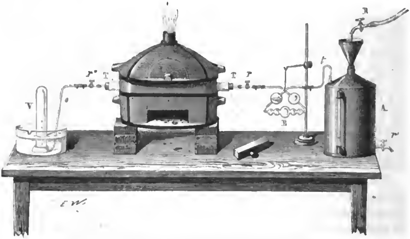


Fig. 150. — Appareil pour la préparation du bioxyde de barium.

A vase dont l'air est chassé par l'eau que fournit le robinet R.
t tube par où sort l'air du vase A.
r' robinet d'écoulement.
R robinet qui fournit l'eau destinée à remplacer l'air du vase A.
B tube à boules renfermant une dissolution assez concentrée de potasse, et livrant passage à l'air du vase A.
TT gros tube de porcelaine rempli de fragments de baryte.
o tube de dégagement.
V éprouvette qui sert à essayer de temps en temps l'air qui sort par le tube TT.
r, *r''* robinets destinés à livrer passage à l'air et à l'oxygène.

Par la disposition de l'appareil, il est facile de voir que du moment où le gaz qui sort par le tube de porcelaine n'est que de l'air, l'expérience est terminée.

Le bioxyde de barium ayant la propriété d'abandonner, à la température du rouge clair, autant d'oxygène qu'il en a absorbé à la température du rouge sombre, il peut servir indéfiniment à fournir de l'oxygène dont la source serait l'air; l'appareil précédent une fois établi pourrait être considéré comme un magasin d'oxygène, car une fois le bioxyde formé, on n'aurait qu'à

fermer les robinets r, r'' pour le conserver autant de temps qu'on voudrait. Aurait-on besoin d'oxygène, on ouvrirait le robinet r'', et on chaufferait fortement; le bioxyde de barium serait-il épuisé, on ouvrirait le robinet r, et on ferait arriver de l'air sur la baryte chauffée au rouge sombre. En ménageant l'entrée de l'air dans le fourneau, il est très-facile de ne pas dépasser la température du rouge obscur; en ajoutant à l'ouverture supérieure du fourneau un tuyau de tôle d'un demi-mètre de longueur, rien n'est plus aisé que de porter au rouge clair le tube de porcelaine.

Pendant longtemps, M. Boussingault, en alternant l'application de la chaleur et l'arrivée de l'air sur 75 grammes de baryte, est parvenu à retirer 4 à 5 litres d'oxygène autant de fois qu'il a voulu; et le même savant a calculé que 100 kilog. de baryte, répartis dans 8 à 10 cylindres établis dans un fourneau unique, dégageraient au moins 6,000 litres d'oxygène; et comme on pourrait exécuter quatre à cinq opérations en vingt-quatre heures, on se procurerait, dans ce laps de temps, 24 à 30 mètres cubes de gaz. Ces faits méritent de fixer l'attention des industriels.

Le bioxyde de barium a le même aspect que la baryte, avec laquelle il ne peut pas cependant être confondu, car il n'a pas la propriété de dégager de la chaleur quand on l'humecte avec de l'eau. On sait déjà que l'oxyde de barium, traité par l'acide sulfurique, dégage de l'oxygène antozonisé (37); et on sait aussi qu'il sert spécialement à la préparation de l'eau oxygénée (64), mais on ignorait que le bioxyde de barium pût servir à une des plus belles expériences de cours.

Qu'on introduise dans un tube de verre une feuille de mica roulée en forme de cylindre, et contenant plusieurs fragments de bioxyde de barium; qu'on fasse arriver dans ce tube un courant d'hydrogène sec, et ensuite qu'on le chauffe graduellement : dès que le bioxyde de barium commencera à se décomposer, il répandra une lumière verte éblouissante.

Le bioxyde de barium peut servir aussi à une expérience assez intéressante qu'on explique aujourd'hui d'une manière satisfaisante.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à un mélange d'un équivalent d'iode et d'un équivalent de protoxyde de barium, il ne se manifeste aucune action; mais si l'on opère avec du bioxyde de barium, il se dégage tumultueusement tout l'oxygène, et il se forme de l'iodure de barium.

En considérant le bioxyde de barium comme un composé contenant de l'oxygène à deux états opposés de polarité, on s'explique le dégagement d'oxygène normal.

$$\overset{-}{I} + \underbrace{\overset{+}{Ba}\overset{-}{O}\overset{+}{O}}_{\text{Bioxyde de barium.}} = Ba\,I + 2O.$$

OXYSULFURE DE BARIUM.

$(BaS)^3,BaO + 28\,aq = 581$ ou $7262,5$.

417. **Préparation de l'oxysulfure de barium, dit improprement sulfure de barium.** — On obtient l'oxysulfure de barium en calcinant, dans un creuset, un mélange formé de 10 parties de sulfate de baryte en poudre et d'une partie de charbon. Il est bon d'y ajouter assez d'huile pour en faire une pâte consistante, afin d'en rendre le contact plus intime. Le résidu de la calcination, traité par une petite quantité d'eau, donne une dissolution jaunâtre, d'où se précipitent des tables hexagonales d'oxysulfure.

En général, les sulfures terreux se décomposent lorsqu'on les traite par l'eau : aussi a-t-on difficilement une dissolution de monosulfure pur. Comme par l'action de l'eau il se forme de l'hydrosulfate de sulfure, il en résulte qu'il y a formation d'oxyde ; celui-ci se combine avec le sulfure, et constitue ainsi un oxysulfure. Les tables hexagonales, au lieu d'être un sulfure, ne sont qu'un oxysulfure, tandis que le véritable sulfure de barium se trouve à l'état brut dans la masse calcinée et avant d'être traité par l'eau. Suivant M. H. Rose, le sulfure de barium brut, traité successivement par différentes quantités d'eau, donne une série de liqueurs dans lesquelles la proportion d'oxyde de barium va en augmentant, de telle sorte que les dernières ne contiennent presque plus de sulfure.

CHLORURE DE BARIUM.

$BaCl + 2\,aq = 122$ ou 1525.

418. **Préparation et propriétés du chlorure de barium.** — Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur de l'oxysulfure de barium, ou bien encore sur du carbonate de baryte, on obtient

une dissolution de chlorure de barium, que l'on fait cristalliser par évaporation.

$$(BaS)^3,BaO + 4HCl = 4BaCl + 3HS + HO$$
$$BaO,CO^2 + HCl = BaCl + CO^2 + HO.$$

M. Kulmann a utilisé les vapeurs acides perdues des usines soude et à acide sulfurique pour faire du chlorure de barium à l'aide du carbonate de baryte naturel; mais ce qui vaut encore mieux, il a utilisé le résidu de la fabrication du chlore (chlorure de manganèse) qui représente à peu près la perte de 2 millions de francs par an.

Le four dont il se sert est un grand four à soude dont la sole est séparée, par une digue peu élevée, en deux compartiments. Lorsque le four est chaud, il introduit dans le compartiment le plus éloigné du foyer un mélange finement pulvérisé de sulfate de baryte naturel et de houille ; par-dessus il fait couler le résidu brut de la fabrication du chlore, après en avoir saturé l'excès d'acide avec un peu de craie ou de carbonate de baryte naturel. Par l'action de la chaleur, ce mélange s'épaissit peu à peu. Amené à l'état de pâte ferme, il est poussé par-dessus la digue dans le compartiment le plus chaud. Après une heure de calcination au rouge, on défourne une masse qui, après quelques jours d'exposition à l'air, se désagrége, et fournit au lessivage du *chlorure de barium pur*.

Voici la théorie de cette préparation.

BaO,SO^3	+	$MnCl$	+	$4C$	=	$BaCl$	+	MnS	+	$4CO$
Sulfate de baryte.		Chlorure de manganèse.		Charbon.		Chlorure de barium.		Sulfure de manganèse.		Oxyde de carbone.

Ce composé se présente sous la forme de tables hydratées, ayant une saveur âcre désagréable. 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 77, et 100 d'eau à 15° en dissolvent 435 : par la chaleur il fond et devient anhydre. 100 parties de chlorure de barium renferment :

Barium....	56,14	} = Chlorure anhydre.	85,23
Chlore	29,09		
Eau.......	14,77	= Eau	14,77
	100,00		100,00

Le chlorure de barium est le réactif par excellence des sulfates en dissolution ; en outre, il sert presque exclusivement au dosage de l'acide sulfurique, car le précipité de sulfate de baryte auquel il donne naissance, permet de le laver de manière à l'obtenir pur, ce qui n'aurait pas lieu si l'on s'était servi d'*azotate de baryte.*

Suivant les expériences de M. Calvert, il convient, dans les dosages de l'acide sulfurique et des sulfates au moyen du chlorure de barium, d'éviter l'emploi des liqueurs très-acides et très-volumineuses, car le sulfate de baryte, contrairement à l'opinion accréditée jusqu'à ce jour, est sensiblement redissous selon l'intensité de l'acide libre et le volume du liquide acide.

AZOTATE DE BARYTE.

$BaO,AzO^5 = 130,5$ ou $1631,25$.

419. **Préparation et propriétés de l'azotate de baryte.** — En versant de l'acide azotique sur de l'oxysulfure de barium, en filtrant et en évaporant cette liqueur, il en résulte de l'*azotate de baryte* sous la forme d'octaèdres réguliers anhydres et incolores. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 8,18, et 35,18 à 101°. Ce sel renferme

Oxyde de barium........	58,62
Acide azotique..........	41,38
	100,00

Il sert à la préparation de la baryte anhydre (414).

SULFATE DE BARYTE.

$BaO,SO^3 = 116,5$ ou $1456,25$.

420. [**Préparation et usages du sulfate de baryte artificiel.** — Toutes les fois qu'une dissolution barytique est mise en contact avec de l'acide sulfurique ou bien avec un sulfate dissous, il se forme du sulfate de baryte très-divisé, amorphe, insoluble dans l'eau et d'une grande blancheur ; mais ce procédé serait peu économique s'il s'agissait de quantités importantes de sulfate.

Dans ce cas, le procédé de M. Asselin est préférable. Sur la sole d'un fourneau à réverbère, et dans un creuset on chauffe un

mélange, à équivalents égaux, de sulfate natif de baryte (barytine, spath pesant, baryte sulfatée) et de chlorure de calcium; on y ajoute 4 p. 0/0 de charbon de bois pulvérisé, et quand la masse est chaude, on la fait tomber dans un creuset qui se trouve entre la sole et la grille du foyer; on chauffe jusqu'au rouge et on remue au moyen d'un ringard jusqu'à parfaite décomposition; alors on retire le contenu du creuset, au moyen d'une cuillère, et on le remplace par un autre mélange placé d'avance sur la sole qui est au-dessus du creuset. On fait dissoudre le produit dans l'eau bouillante et on le décante. La liqueur limpide contient du chlorure de barium. La dissolution de chlorure de barium est mise en contact avec une quantité suffisante d'un sulfate soluble.

Dans ces derniers temps, le sulfate de baryte ayant reçu plusieurs applications industrielles, il ne peut plus être considéré comme un *caput mortuum* de laboratoire. M. Asselin a pris un brevet pour :

1° L'emploi du sulfate de baryte à l'état isolé, ou de mélange avec l'oxyde de zinc pour l'apprêt des tissus de coton et de lin;

2° Son application dans la peinture à l'huile ou à la colle, associé à de l'oxyde de zinc;

3° Son emploi comme blanc inaltérable pour les papiers peints et comme blanc d'application sur les indiennes ou toiles peintes;

4° Son emploi comme corps fixe pour laques, et en général pour toutes les couleurs à l'eau;

5° Son application à la fabrication du papier et de la céruse (carbonate de plomb), où le sulfate de baryte décomposé et régénéré remplace le sulfate de baryte naturel employé jusqu'à ce jour dans ces deux industries.

Il peut servir aussi à la fabrication d'une espèce de cristal à base de baryte.

Le sulfate de baryte renferme

Oxyde de barium........	65,66
Acide sulfurique.........	34,34
	100,00

CARBONATE DE BARYTE.

$BaO,CO^2 = 98,5$ ou $1231,25$.

421. **Carbonate de baryte artificiel, sa préparation et**

ses propriétés. — Quand on verse une dissolution d'un carbonate alcalin dans une autre dissolution d'un sel de baryte, de chlorure de barium, par exemple, une double décomposition a lieu, et il se forme un dépôt de carbonate de baryte amorphe et incolore fusible et décomposable au feu de forge; l'eau en dissout $\frac{1}{14000}$. (Bineau.)

Ce carbonate est attaqué par tous les acides, cependant le carbonate naturel est faiblement décomposé par l'acide sulfurique ; mais y ajoute-t-on un peu d'acide chlorhydrique, l'action se manifeste aussitôt, et il se forme du sulfate de baryte.

Cette observation, qui est due à M. Pelouze, donne lieu à une jolie expérience de cours. Dans deux matras séparés on introduit un gros fragment de carbonate de baryte naturel, et on y verse de l'acide sulfurique étendu : on fait bouillir, mais sans succès. Si dans l'un des matras on introduit quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se manifeste immédiatement une effervescence, et tout le carbonate de baryte se transforme en sulfate.

Nous avons mentionné ce sel, non-seulement à cause de son fréquent emploi dans les laboratoires pour préparer les autres sels barytiques, et pour des recherches de chimie organique, mais encore à cause de ses importantes applications.

Nous avons vu (415) qu'en calcinant du carbonate de baryte avec du charbon et du brai de goudron on obtient de la baryte : en modifiant quelque peu l'expérience, au lieu de baryte, le produit peut n'être que du cyanure de barium.

Si l'on fait passer lentement et à une température élevée un courant d'air atmosphérique sur un mélange de 10 parties de carbonate de baryte, et de 1 à 3 parties de goudron ou de résine (auquel mélange on aurait ajouté une certaine quantité de sciure de bois, de charbon de bois ou de coke, de manière à diviser la masse pour la rendre poreuse) on obtiendra, par un lessivage à froid, une quantité de cyanure de barium; et comme ce cyanure peut servir :

1° A la préparation de l'*acide cyanhydrique* à froid par la simple décomposition du cyanure au moyen de l'acide sulfurique;

2° A la préparation de l'*ammoniaque* (414);

3° A la préparation de l'*aniline*, en faisant agir un mélange d'acide phénique et de vapeur d'eau surchauffée;

4° A la préparation de l'*éthylamine* en remplaçant l'acide phénique par de l'alcool;

5° A la production d'*acide formique*, puisque par une ébullition prolongée sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère le cyanure se transforme en formiate ; on voit combien est utile le carbonate de baryte, puisqu'il sert à la préparation d'un produit qui est utilisé de si diverses manières. (WAGNER.)

On trouve dans le carbonate de baryte :

Oxyde de barium........	77,66
Acide carbonique........	22,34
	100,00

CHLORATE DE BARYTE.

$BaO,ClO^5 + aq = 161$ ou 2012,5.

422. **Chlorate de baryte, sa préparation et ses usages.** — Le chlorate de baryte se prépare en saturant par de l'eau de baryte l'acide chlorique provenant de l'action de l'acide hydrofluosilicique sur le chlorate de potasse (153). En évaporant la dissolution on obtient le chlorate de baryte cristallisé en prismes hydratés et solubles dans l'eau froide.

Ce sel est employé par les artificiers pour produire les flammes vertes. Il renferme :

Oxyde de barium.........	47,51
Acide chlorique.........	46,89
Eau....................	5,60
	100,00

423. **Caractères des sels de baryte.** — Toutes les dissolutions barytiques, sans exception, donnent un précipité blanc par leur contact avec l'acide sulfurique, ou les sulfates solubles : le précipité (sulfate de baryte) est insoluble dans l'acide azotique.

Les dissolutions barytiques sont également précipitées par le chromate de potasse, l'acide hydrofluosilicique et le prussiate jaune de potasse. Le chromate de baryte, formé par l'action du chromate de potasse, est jaune et soluble dans les acides.

STRONTIUM.

$St = 43,75$ ou 546,87.

424. **Préparation du strontium.** — La préparation du

strontium est identiquement la même que celle du barium (412).

Le strontium est jaune clair comme le laiton ; il est malléable : sa densité est 2,5. Il doit être conservé dans l'huile de naphte. (Bunsen et Matthiessen.)

Le spectre du strontium est caractérisé par l'absence de raies vertes. On y distingue 8 raies rouges, 1 orange, et 1 bleue. Les deux raies rouges contiguës, l'une à la place de la rouge du lithium, l'autre correspondant à C de Frauenhofer, sont les plus importantes par position et par intensité. On peut constater la présence dans l'air de $\frac{1}{100\,000}$ de milligramme de chlorure de strontium.

D'après l'analyse spectrale, le strontium est un des métaux les plus répandus avec le potassium, le sodium et le lithium.

COMPOSÉS STRONTIQUES.

Les composés du strontium ont une si grande analogie avec ceux du barium qu'on peut dire que leur histoire est la même : aussi laisserons-nous de côté les procédés de préparation, pour nous occuper seulement des principales propriétés des composés strontiques les plus importants.

OXYDE DE STRONTIUM OU STRONTIANE.

$StO = 51{,}75$ ou $646{,}87$.

425. **Propriétés de la strontiane.** — Cet oxyde, lorsqu'il est anhydre, a le même aspect que la baryte : comme celle-ci, il dégage beaucoup de chaleur quand il est mis en contact avec l'eau, et passe à l'état d'hydrate à 10 molécules d'eau ($StO + 10aq$), dont 9 seulement seront enlevées par une forte calcination. Il existe donc deux oxydes de strontium hydratés : l'un avec 10, et l'autre avec une seule molécule d'eau. Il en est de même de la baryte.

La strontiane ne passe à l'état de bioxyde que par l'action de l'eau oxygénée ; elle ne pourrait donc pas servir à préparer de fortes quantités d'oxygène comme on le fait avec la baryte au moyen de l'action de l'air (416) ; sous l'influence de la chaleur, du charbon et de l'air, l'oxyde de strontium passe à l'état de cyanure presque avec autant de facilité que l'oxyde de barium. Ces deux oxydes forment souvent des sels isomorphes. Considérée à l'état anhydre, la strontiane renferme

Strontium..............	84,54
Oxygène................	15,46
	100,00

CHLORURE DE STRONTIUM.

$StCl + 6\,aq = 133{,}25$ ou $1665{,}62$.

426. **Propriétés du chlorure de strontium.** — Prismes hexaèdres hydratés, doués d'une saveur âcre désagréable; ils sont fusibles et perdent, par la chaleur, leur eau d'hydratation. L'eau bouillante en dissout cinq fois son poids; à 15°, elle n'en dissout que les deux tiers. Il est un peu soluble dans l'alcool, auquel il communique la propriété de brûler avec une flamme rouge pourpre; il contient :

Strontium...	32,83	= Chlorure anhydre.	59,47
Oxygène.....	26,64		
Eau.........	40,53	= Eau	40,53
	100,00		100,00

AZOTATE DE STRONTIANE.

$StO,AzO^5 = 105{,}75$ ou $1321{,}87$.

427. **Azotate de strontiane, ses propriétés et ses usages.** — Octaèdres réguliers anhydres, insolubles dans l'alcool : ils se décomposent par la chaleur en laissant de la strontiane anhydre.

100 parties d'eau à 15° dissolvent 20 parties d'azotate de strontiane; à la température de l'ébullition, l'eau en dissout son poids.

Lorsque l'azotate de strontiane a cristallisé à une basse température, il renferme 5 éq. d'eau ($StO,AzO^5 + 5aq$).

Les artificiers se servent de l'azotate de strontiane pour préparer le feu rouge de Bengale, qui est un mélange de 40 parties de cet azotate, 13 parties de fleur de soufre, 10 parties de chlorate de potasse, et 4 parties d'oxysulfure d'antimoine.

L'azotate de strontiane anhydre est composé :

de Strontiane...........	48,93
d'Acide azotique.........	51,07
	100,00

428. **Caractères distinctifs des sels strontiques.** — Lorsqu'un sel donné se sera comporté vis-à-vis de l'acide sulfurique et des sulfates comme un sel de baryte (423), on aura la preuve que ce sera un sel à base de strontiane, si sa dissolution n'est troublée ni par l'acide hydrofluosilicique, ni par le chromate de potasse. D'ailleurs, les sels strontiques colorent en rouge pourpre la flamme de l'alcool ; mais ce caractère considéré isolément serait insuffisant, puisqu'il est commun à plusieurs sels de lithine (410).

RÉSUMÉ.

407. On prépare le lithium en décomposant son chlorure au moyen de la pile.

408. Le lithium est le plus léger de tous les corps solides connus, car sa densité est 0,59. Il fond à 180°, il est ductile et malléable : décompose l'eau à froid, il doit être conservé dans le naphte.

409. On prépare le sulfate de lithine en fondant un mélange de lépidolithe, de carbonate, de sulfate de baryte et de sulfate de potasse. Ce sel peut servir à la préparation de tous les autres sels lithiques, et de la lithine elle-même.

410 à **411**. Les dissolutions concentrées des sels lithiques sont décomposées par les carbonates alcalins : le chlorure et l'azotate de lithine communiquent à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme pourpre, et tous les sels lithiques communiquent également la couleur pourpre à la flamme du chalumeau.

412. On tire le barium de l'oxyde de ce métal que l'on réduit au moyen de la vapeur de potassium. Le barium doit être conservé dans l'huile de naphte, puisqu'il décompose facilement l'eau à froid : ce métal est peu connu.

413. Pour obtenir tous les composés barytiques, il faut d'abord se procurer une dissolution de sulfure de barium, en traitant par l'eau bouillante le résidu de la calcination, en vase clos, d'un mélange de sulfate de baryte naturel et de charbon.

414 à **415**. En calcinant fortement de l'azotate de baryte dans un creuset de platine, on obtient la *baryte caustique* ou *protoxyde de barium* BaO. Cet oxyde mis en contact avec beaucoup d'eau, s'hydrate et devient BaO + 10aq. Cet hydrate perd par la calcination les $\frac{9}{10}$ de son eau et devient BaO + aq.

416. Le protoxyde de barium chauffé au rouge sombre en présence de l'air, en absorbe l'oxygène et passe à l'état de *bioxyde* BaO^2. Chauffé en présence de l'air et du charbon, il devient cyanure de barium. Le bioxyde de barium chauffé au rouge clair perd la moitié de son oxygène et passe de nouveau à l'état de protoxyde. Le bioxyde de barium a le même aspect que le protoxyde, dont il se distingue parce qu'il ne dégage pas de chaleur quand on l'humecte avec de l'eau.

417. En calcinant du sulfate de baryte et du charbon, on obtient le

sulfure de barium BaS : celui-ci, traité par l'eau, passe à l'état d'oxysulfure [$(BaS)^3,BaO + 28aq$). Ce composé porte indûment le nom de sulfure.

418. En traitant l'*oxysulfure de barium* par l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure de barium $BaCl, + 2aq$, qui est le réactif par excellence de l'acide sulfurique et des sulfates.

419. L'oxysulfure de barium traité par l'acide azotique donne l'*azotate de baryte* (BaO,AzO^5), qui sert à la préparation de la baryte caustique.

420. Le *sulfate de baryte* (BaO,SO^3) artificiel peut être préparé en grand par la calcination d'un mélange de sulfate de baryte naturel, de chlorure de calcium et de charbon. Il se forme ainsi du chlorure de barium dont la dissolution aqueuse sera décomposée par celle d'un sulfate. Le sulfate de baryte artificiel est l'objet de nombreuses applications.

421. Le *carbonate de baryte* (BaO, CO^2) étant décomposé par tous les acides, il peut servir à la préparation de tous les sels barytiques. Il est souvent employé dans les recherches de chimie organique et dans la préparation de l'oxyde et du cyanure de barium.

422. Le *chlorate de baryte* ($BaO,ClO^5 + aq$) est préparé directement en saturant, au moyen de l'eau de baryte, l'acide chlorique. Ce sel sert aux artificiers pour produire des flammes vertes.

423. Les dissolutions des *sels barytiques* sont précipitées par les sulfates solubles, le chromate de potasse, l'acide hydrofluosilicique, et le prussiate jaune de potasse.

424 à **427**. On prépare le *strontium* par le même procédé que le barium : il en est de même de tous les autres composés strontiques dont les propriétés générales ont une grande analogie avec celles des composés barytiques.

428. Les *sels strontiques* colorent en rouge pourpre la flamme de l'alcool, et leurs dissolutions donnent un précipité blanc de sulfate de strontiane, lorsqu'on y verse de l'acide sulfurique ou un sulfate dissous.

XXXIIIe LEÇON

CALCIUM ET COMPOSÉS CALCIQUES

SOMMAIRE. — 429. Propriétés du *calcium*. — 430. Préparation et propriétés du *protoxyde de calcium* pur ou *chaux* des chimistes. — 431. Préparation industrielle de la chaux. — 431 *bis*. Four à chaux de M. Simoneau. — 432. Rôle probable du *monosulfure de calcium* dans la nature. — 433. *Chlorure de calcium*; sa préparation et ses propriétés. — 434. État naturel du *sulfate de chaux*. — 435. Propriétés du sulfate de chaux. — 436. Cuisson du *plâtre*. — 437. Four à plâtre de M. Dumesnil. — 438. *Plâtre aluné et stuc*. — 439. Théorie de la solidification du plâtre. — 440. Caractères de l'*hypochlorite de chaux*. — 441. Préparation de l'hypochlorite de chaux. — 442. Procédé chlorométrique de Gay-Lussac. — 443. État naturel et propriétés de l'*azotate de chaux*. — 444. *Phosphate acide de chaux*. — 445. *Phosphate basique de chaux*. — 446. État naturel du *carbonate de chaux*. — 447. Propriétés chimiques du carbonate de chaux. — 448. Caractères des *sels à base de chaux*. — RÉSUMÉ.

CALCIUM.

Ca = 20 ou 250.

429. **Propriétés et préparation du calcium.** — Suivant M. Matthiessen, le calcium est un métal jaune rappelant le métal des cloches : il possède à un haut degré l'éclat métallique, lorsqu'il est fraîchement limé. Sa cassure est grenue ; on peut le couper, le forer, le limer et le réduire en feuilles aussi minces que du papier. La densité du calcium est 1,584. Un globule de calcium de la grosseur d'un grain de moutarde peut s'étendre, sans se déchirer, en un disque de 10 à 15 millimètres de diamètre ; il devient aigre et cassant sous le choc du marteau.

Le spectre du calcium se distingue par une raie orangée très-intense placée à égale distance de C et D, et par une raie verte dans le passage du jaune au vert du spectre. L'œil aperçoit $\frac{1}{100000}$ de milligramme de chlorure de calcium dans l'air. Dans les flammes intenses apparaît aussi une raie violette entre la bleue du strontium et la violette du potassium.

Le calcium conserve son éclat dans l'air sec pendant plusieurs jours ; à l'air humide, elle se couvre rapidement d'une couche grisâtre d'hydrate de chaux.

Chauffé sur une mince feuille de platine, au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin, il fond au rouge, s'enflamme et brûle avec un éclat extraordinaire ; des fragments qui ne sont pas plus

gros que le quart d'une tête d'épingle font apparaître, en brûlant, un globe de lumière de 3 à 4 centimètres de diamètre. De la limaille de calcium projetée dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin y brûle en formant de magnifiques étincelles étoilées.

Le calcium décompose l'eau froide, s'échauffe et donne lieu à un dégagement tumultueux d'hydrogène. Les acides minéraux étendus l'oxydent ; pour que l'acide azotique concentré attaque le calcium il faut qu'il soit près de son point d'ébullition.

Bien que le calcium soit électro-négatif relativement au potassium et au sodium, néanmoins son chlorure n'est pas attaqué par ces derniers métaux.

On prépare le calcium en faisant fondre dans un creuset de fer des équivalents égaux de sodium et d'iodure de calcium. Le creuset doit être fermé à vis et chauffé graduellement jusqu'au rouge cerise. (LIES BODART et GOBIN.)

OXYDES DU CALCIUM.

Le calcium, en se combinant avec l'oxygène, donne naissance à deux oxydes, dont un, le *bioxyde*, renferme deux molécules d'oxygène pour une de calcium, c'est-à-dire le double d'oxygène du protoxyde, le seul dont nous nous occuperons.

PROTOXYDE DE CALCIUM OU CHAUX.

$CaO = 28$ ou 350.

430. **Préparation et propriétés du protoxyde de calcium pur, ou chaux des chimistes.** — Comme l'oxyde de calcium partage avec les oxydes de barium et de strontium la propriété d'absorber l'acide carbonique de l'air, on ne le trouve jamais isolé dans la nature. S'il n'est pas combiné avec l'acide sulfurique, dans le gypse, s'il ne l'est pas avec les acides phosphorique ou silicique, il l'est avec l'acide carbonique, et constitue la craie, la pierre calcaire, les marbres, l'enveloppe des mollusques et une foule de minéraux parfaitement caractérisés.

Le carbonate de chaux n'étant pas aussi stable que les carbonates de baryte et de strontiane, on s'en sert pour la préparation de la chaux, ou oxyde de calcium. A cet effet, on le calcine au rouge clair ; mais, pour avoir la chaux très-pure, il est préférable de dissoudre du marbre blanc dans de l'acide azotique et de faire bouillir la liqueur avec un peu de chaux. De cette manière, les

oxydes métalliques, l'alumine et la magnésie se déposent : on filtre, on évapore le liquide filtré et on calcine le résidu. De là un oxyde de calcium d'une extrême pureté. Dans les laboratoires on se contente de calciner à la chaleur blanche des fragments de marbre statuaire.

Préparée par ce procédé, la chaux est une matière blanche amorphe, dont la forme est la même que celle des fragments qui l'ont produite. Elle est très-avide d'humidité et d'acide carbonique, de sorte que, exposée à l'air, elle augmente de volume, se délite et devient effervescente ; cependant elle ne passe pas entièrement à l'état de carbonate, car elle forme une combinaison de carbonate et d'oxyde hydraté ($CaO,CO^2 + CaO + aq$).

Si l'on verse un peu d'eau sur de la chaux, on entend un bruit qui rappelle celui que fait la baryte dans des circonstances identiques : en même temps il se dégage beaucoup de chaleur. Ces phénomènes indiquent la formation d'une combinaison chimique entre la chaux et l'eau : en effet, lorsque ce liquide n'y est pas en excès, la chaux se divise (foisonne), augmente de volume, se combine à une molécule d'eau ($CaO + aq$) et constitue un véritable hydrate. Elle redevient anhydre par la calcination, et diffère, sous ce rapport, des hydrates de baryte et de strontiane.

Anhydre, elle porte le nom de *chaux vive;* hydratée, celui de *chaux éteinte*. Dans tous les cas, elle est caustique, et désorganise les substances végétales et animales assez promptement. Lorsqu'on y ajoute assez d'eau pour en faire une bouillie très-claire, on a ce que l'on appelle le *lait de chaux*. Elle est peu soluble dans l'eau froide et moins encore dans l'eau bouillante : à 15° la chaux se dissout dans le rapport de $\frac{1}{778}$, ce qui équivaut à peu près à 1^gr,3048 par litre. (Dalton, Boutron, Boudet.) Pour préparer l'eau de chaux, il est donc inutile de faire intervenir la chaleur : il suffit de laisser de la chaux en contact avec de l'eau pure dans un flacon qui doit toujours être plein.

L'eau de chaux, bien que la quantité d'oxyde qu'elle contient soit très-faible, ne possède pas moins une forte réaction alcaline et une saveur âcre. Exposée à l'air, elle se trouble, car elle absorbe de l'acide carbonique et passe à l'état de carbonate de chaux, qui est insoluble. Concentrée dans le vide, elle dépose des cristaux hexaèdres d'hydrate de chaux ($CaO + aq$). Mêlée avec de l'eau oxygénée, elle dépose des lamelles cristallines formées de bioxyde de calcium (CaO^2), corps très-instable et qui appartient à la classe des oxydes *singuliers*. La chaux a

une propriété que les chimistes mettent fréquemment à profit, ainsi que nous le verrons dans la seconde partie de ce cours : c'est d'être assez soluble dans une dissolution de sucre de canne. Elle est, en outre, l'objet d'applications aussi importantes que nombreuses ; c'est pourquoi nous allons examiner sa préparation technique.

431. **Préparation industrielle de la chaux.** — Lorsqu'on veut préparer de la chaux à l'usage des industries chimiques, on calcine au rouge le carbonate de chaux naturel le plus pur dans des fours dits *fours à chaux*. A cette température, le carbonate se décompose, la chaux reste, et l'acide carbonique se dégage ; son dégagement est facilité par la vapeur d'eau que fournissent les pierres calcaires elles-mêmes, et par le courant d'air qui traverse le four. Lorsque le calcaire que l'on soumet à la calcination renferme d'autres carbonates terreux, ou de l'argile, ou du sable, etc., etc., on a alors un produit impur que l'on désigne sous le nom de *chaux maigre*, pour la distinguer de la chaux presque pure que l'on appelle *grasse*. Dès que nous aurons étudié les oxydes terreux, nous verrons les applications que l'on peut faire de ces diverses espèces de chaux. Pour le moment, nous n'avons qu'à nous occuper de leur préparation.

Un des procédés les plus anciennement employés, et qu'on trouve encore dans quelques localités, consiste à stratifier, dans un four circulaire, la pierre calcaire avec du bois, de la tourbe ou du charbon de terre sur un lit de fagots qui sert à allumer. Lorsque le feu est arrivé à la moitié de la hauteur de la charge du four, on en recouvre la partie supérieure avec du gazon, pour que la cuisson soit plus lente et plus régulière.

Plus tard, on employa le four intermittent (*fig.* 151), qui est d'une hauteur d'environ 3 mètres. Il est bâti en briques, et le revêtement intérieur est en briques réfractaires ; il porte une ou plusieurs ouvertures inférieures par lesquelles on retire la chaux quand elle est suffisamment cuite. Pour charger ce four, on construit, au-dessus de la grille sur laquelle on brûle le combustible, une espèce de voûte avec de grosses pierres calcaires ; voûte qui doit supporter toute la charge dont on remplit la cuve. On brûle des fagots, des broussailles ou de la tourbe ; on ménage le feu dans le commencement ; au bout de douze heures, on chauffe davantage, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la pierre calcaire supérieure soit convenablement calcinée.

Enfin, on est parvenu à réaliser une grande économie en em-

ployant des fours continus, dans lesquels on charge la pierre calcaire par la partie supérieure (gueulard), tandis que l'on re-

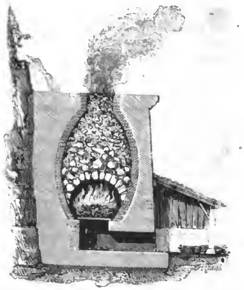


Fig. 151. — Four à chaux à cuisson intermittente.

tire la chaux cuite par les portes ménagées à la partie inférieure du fourneau.

Ces fours continus, dits *fours coulants*, sont de deux sortes : dans les uns, on stratifie le combustible et le calcaire; on défourne la chaux à mesure qu'elle est cuite, et l'on ajoute de nouvelles charges alternes par l'orifice supérieur. Ce sont de grands cylindres, au fond desquels se trouvent des ouvertures qui servent à l'entrée de l'air et à la sortie de la chaux cuite.

Dans les fours coulants de la seconde espèce, la chaux et le combustible ne sont pas ensemble : la chaleur y est appliquée latéralement, et le produit en est plus pur, puisqu'il n'est pas altéré par les cendres du combustible (*fig.* 152).

A est un foyer latéral où l'on peut brûler du bois, de la tourbe ou de la houille. Un large carneau vertical B porte la flamme vers trois embouchures arrivant sur trois points équidistants dans un plan horizontal, à $1^m,50$ au-dessus de la sole. Du côté opposé au foyer se trouve une embrasure D, au bas du four, par

laquelle on peut tirer la chaux en la faisant glisser sur un plan incliné établi à partir du niveau de la sole.

Pour la première fois, on commence la cuisson en formant

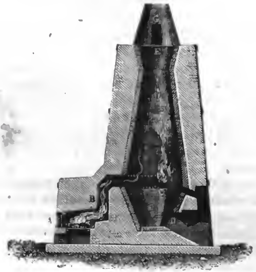


Fig. 152. — Four à chaux à cuisson continue.

une voûte sèche au-dessus de la sole, et en remplissant le four de pierres concassées; on allume un feu de bourrées sèches sous la voûte, et dès que la température rouge est arrivée jusqu'au carneau C, on cesse de faire du feu en D; mais on augmente le chauffage par le foyer A. Quelquefois on disposé sur l'embouchure E du four une hotte en tôle qui permet d'activer et de régulariser le tirage; la porte G sert à charger la pierre quand on a fait baisser la masse en tirant par l'embrasure inférieure D la chaux calcinée.

L'expérience a montré que la cuisson est facilitée par la présence de la vapeur d'eau : aussi l'opération marche-t-elle plus rapidement par un temps humide que par un temps sec. Pour la même raison, il est plus avantageux d'employer le calcaire humide, immédiatement à sa sortie de la carrière, que de le laisser sécher par une exposition prolongée à l'air.

Il arrive souvent qu'une faible portion de calcaire n'est qu'en partie décomposée : ces morceaux, qui portent le nom d'*incuits*,

ne se délitent point dans l'eau, et y laissent un résidu considérable.]

431 *bis*. [**Four à chaux de M. Simoneau.** — La fabrication de la chaux, pour l'agriculture et les constructions, a acquis une telle importance dans ces derniers temps, que nous nous croyons obligé de faire connaître la construction d'un four à cuire la chaux, imaginé par M. Simoneau, et qui présente le double avantage de marcher avec toute sorte de combustibles, et de donner un produit très-bien préparé, et à un prix relativement modéré. Ce four a été l'objet d'un rapport très-favorable à la Société d'encouragement, de la part de M. Jacquelain; c'est à ce rapport que nous allons emprunter ce que nous dirons de général sur cet appareil, en renvoyant, pour plus amples détails, à la page 745 du tome Ier de la 2e série du Bulletin de la Société d'encouragement, année 1854.

La cavité de ce four peut être considérée comme étant engendrée par la révolution d'une ellipse autour de son grand axe. Cet ellipsoïde est tronqué inégalement à ses deux extrémités : la section supérieure a un diamètre de 3 mètres, et correspond au gueulard; la section inférieure, qui correspond à la grille, a 80 centimètres de diamètre.

Au niveau de cette grille est une ouverture destinée au défournement de la chaux; au-dessous se trouve le cendrier du four, au bas duquel une excavation mène à ces deux orifices, et permet le défournement sans être incommodé par la chaleur.

A 3 mètres au-dessus de la grille viennent aboutir, dans le four et sur le même plan horizontal, quatre conduits disposés deux à deux et symétriquement dirigés de chaque côté du four.

Vers le milieu de leur longueur, ces conduits sont pourvus d'une grille de fer à barreaux volants, sur laquelle on dépose le combustible.

Les extrémités extérieures de ces conduits débouchent deux à deux dans une chambre qui sert de logement aux chaufourniers.

Tous les conduits qui amènent aux grilles ou à leurs cendriers, sont munis de portes à registres, de façon que l'afflux de l'air peut y être réglé avec la plus grande précision (*fig.* 153 et 154).

La marche de la chauffe de cet appareil varie nécessairement suivant la nature du combustible : nous ne pourrions parler de ces variations sans entrer dans des détails minutieux qui n'en-

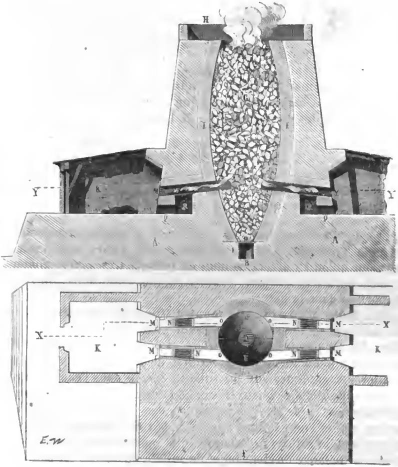


Fig. 153 et 154. — Four à chaux.

AA sole de fondation.
B ouverture de la porte à registre du grand cendrier central.
D grille.
E ouverture de la porte à registre pour le défournement.
F ouverture de la grande voûte au bas du four conduisant aux portes du défournement et du cendrier.
G cavité du four.
H gueulard du four.
K chambre des chaufourniers.
M, M ouvertures antérieures des conduits des chauffes pour l'introduction des combustibles, tels que ajoncs ou bourrées.
N, N grilles de fer à barreaux volants.
O, O ouvertures des chauffes dans l'intérieur du four.
Q, Q ouverture des cendriers appartenant aux chauffes.
R, R cendriers des chauffes.

trent pas dans le plan de ce cours; mais nous dirons seulement que la supériorité de ce four est rendue évidente par la facilité avec laquelle le chaufournier, selon l'urgence, peut changer de combustible, activer ou ralentir le feu, suspendre le travail de la cuisson pendant 3 à 4 mois, sans laisser refroidir le système, charger et allumer de nouveau; enfin, fournir de la chaux très-blanche bien décarbonatée, ainsi que des cendres d'une grande finesse, exemptes de mâchefer ou de laitier.]

SULFURES DE CALCIUM.

Monosulfure.........	CaS	= 36	ou	450.
Bisulfure...........	CaS^2	= 52	ou	650.
Pentasulfure.........	CaS^5	= 100	ou	750.

Le calcium se combine avec le soufre en plusieurs proportions, et donne trois composés définis, dont aucun n'offre assez d'intérêt pour qu'on s'y arrête; si nous en parlons, c'est pour signaler le *monosulfure de calcium*, comme jouant, selon nous, un rôle important dans la nature.

432. **Rôle probable du monosulfure de calcium dans la nature.** — On sait que souvent l'eau ordinaire, conservée dans des récipients de bois, s'altère et dégage une odeur d'œuf pourri. Ce phénomène est le résultat de l'action réductive des matières organiques sur les sulfates dissous dans l'eau, et surtout sur le sulfate de chaux. L'eau de la mer de certains parages, spécialement près de l'embouchure des fleuves, est dans le même cas, et l'on explique encore le fait de la même manière. Cependant le sulfure de calcium, que nous préparons en calcinant un mélange de charbon et de sulfate de chaux, est peu soluble et ne dégage point d'odeur d'œuf pourri. Pourquoi donc les chimistes attribuent-ils à sa présence l'odeur infecte que les eaux prennent quelquefois?

Voici l'explication de ce phénomène, et en même temps le fait le plus remarquable de l'histoire du sulfure de calcium.

Cette substance, dissoute ou suspendue dans l'eau, est décomposée par l'acide carbonique; il suffit de verser une dissolution aqueuse de sulfure de calcium dans une éprouvette remplie d'acide carbonique, et d'agiter, pour que le liquide, d'abord limpide, devienne laiteux; les produits de la décomposition sont le carbonate de chaux et l'hydrogène sulfuré. En effet, $CaS + CO^2 + HO = CaO,CO^2 + HS$. Or, les eaux naturelles tiennent

en dissolution des bicarbonates et de l'acide carbonique; d'ailleurs, l'air atmosphérique seul peut leur céder de ce dernier gaz.

Ce qui communique l'odeur d'œuf pourri à l'eau ce n'est donc pas le sulfure de calcium, mais un des produits de sa décomposition.

La connaissance de ce fait révèle une des sources d'où dérive le carbonate de chaux que de nombreuses classes d'animaux soutirent à l'eau de la mer et même à l'eau douce : en même temps il concourt à expliquer comment agit le plâtre sur les végétaux lorsqu'il n'est pas absorbé directement. Les eaux, abstraction faite de cette portion de carbonate de chaux qu'elles dissolvent directement à la faveur de l'acide carbonique, peuvent s'en enrichir par suite de l'action que ce même acide exerce sur le sulfure de calcium; il suffit qu'elles contiennent du sulfate de chaux et des matières organiques pour que, plus tard, elles renferment du carbonate de chaux.

Répétons-le encore : les matières végétales réduisent le sulfate de chaux à l'état de sulfure; l'acide carbonique décompose ce dernier en carbonate de chaux et en hydrogène sulfuré. Ajoutons que, dans quelques cas, ce gaz peut, sous l'influence des matières végétales, devenir acide sulfurique, et rester dans le sol au lieu de se disperser dans l'air.

CHLORURE DE CALCIUM ANHYDRE.

$CaCl = 55{,}50$ ou $693{,}75$.

433. Préparation et propriétés du chlorure de calcium. — Pour obtenir le *chlorure de calcium*, on laisse du carbonate de chaux en contact avec de l'acide chlorhydrique tant qu'il y a effervescence; on concentre par évaporation, puis cette liqueur refroidie, laisse déposer des cristaux de chlorure de calcium hydraté, dont la formule est $CaCl + 6aq$. Leur forme est le prisme à six pans terminé par des pyramides à six faces; ils sont très-déliquescents; mêlés avec de la glace pilée, ils produisent un grand abaissement de température; chauffés, ils fondent dans leur eau de cristallisation; à 200°, ils en perdent les $\frac{2}{3}$ et ils se transforment en une masse poreuse. C'est dans cet état que les chimistes s'en servent de préférence pour dessécher les gaz; mais il ne peut pas servir à dessécher le gaz ammoniac, car il l'absorbe en s'y combinant. A une température plus élevée, le chlorure de calcium poreux devient anhydre et

éprouve la fusion ignée. On peut alors le couler en plaques et le réduire en fragments, que l'on conservera dans des vases hermétiquement fermés.

Le chlorure de calcium anhydre dégage beaucoup de chaleur en se dissolvant dans l'eau ; il en absorbe, au contraire, lorsqu'il est hydraté. Ce dernier ne fait que changer d'état ; le premier change d'état et se combine avec l'eau. Tous les deux se dissolvent dans l'alcool, avec lequel ils peuvent former une combinaison définie. Le chlorure de calcium se combine aussi avec le gaz ammoniac, ce qui empêche de l'employer pour dessécher ce gaz, ainsi que nous l'avons déjà dit ; enfin, il peut former, avec l'oxyde de calcium, un composé qui a pour formule :

$$CaCl,3CaC + 15\ aq.$$

La vapeur d'eau à une haute température décompose le chlorure de calcium, et donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à de la chaux. (Pelouze.)

M. Liebig attribue l'alcalinité des dissolutions de chlorure de calcium à la décomposition d'une partie du chlorure par l'eau, et M. Krauss a constaté que cette décomposition est surtout considérable lorsque le chlorure subit plusieurs humectations et calcinations successives.

La dissolution de chlorure de calcium a été proposée pour prévenir et pour étouffer les incendies dans les théâtres.

(Henri Masson.)

SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ.

$$CaO,SO^3 + 2\ aq = 86 \text{ ou } 1075.$$

434. **État naturel du sulfate de chaux.** — On trouve souvent associé au sel gemme, en amas considérables dans le terrain tertiaire inférieur, ce que l'on appelle vulgairement le *gypse* ou *pierre à plâtre*, et qui est le *sulfate de chaux* des chimistes. Il se présente quelquefois sous la forme de cristaux bien nets appartenant au cinquième système ; d'autres fois, il s'offre en masses lenticulaires aplaties, à faces extérieures légèrement courbes. Ces masses sont facilement clivables, et comme le produit du clivage prend la forme d'un fer de lance, on leur a donné le nom de *gypse en fer de lance*.

Ce que l'on appelle ordinairement *albâtre* est encore du sul-

fate de chaux, dont les cristaux se sont entrelacés d'une manière irrégulière, et ont formé des masses tantôt blanches, tantôt colorées par de l'oxyde de fer.

435. **Propriétés du sulfate de chaux.** — A 80° dans un courant d'air, et à 115° en vase clos, le sulfate de chaux perd lentement son eau d'hydratation ; à mesure que la température s'élève, la dessiccation devient plus rapide, si bien qu'à 130° il est complétement anhydre. Dans cet état, il s'hydrate rapidement si on le met en contact avec l'eau; mais si on l'a trop chauffé, c'est-à-dire si l'on a dépassé les 160°, son hydratation est très-lente : il aura même perdu complétement la propriété de s'hydrater, s'il a été soumis à une chaleur voisine du rouge cerise. Au rouge blanc il fond, et par le refroidissement il se prend en une masse cristalline qui ressemble à l'*anhydrite* des minéralogistes, ou *sulfate de chaux anhydre*.

Le sulfate de chaux est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude : en effet, une dissolution faite à froid se trouble sensiblement quand on la chauffe. Son maximum de solubilité correspond à la température de 35°. Mille parties d'eau bouillante en dissolvent un peu plus de 2; à 35°, elles en dissolvent $2\frac{1}{2}$, et $2\frac{1}{4}$ à 12°.

Sa faible solubilité ne l'empêche pas de communiquer de mauvaises qualités à l'eau; il suffit qu'elle en soit à peu près saturée, pour n'être plus potable et devenir impropre au savonnage et à la cuisson des légumes. Et lorsqu'on alimente les générateurs avec cette eau, il en résulte des dépôts considérables qui obligent à de fréquentes réparations. Pour prévenir ces dépôts, on a recours à plusieurs moyens : on introduit dans les générateurs, soit des carbonates alcalins, soit des rognures de fer-blanc ou de tôle, ou bien encore de la terre glaise, des pommes de terre, du sucre de fécule ou du sucre brut, mais jusqu'à présent aucun de ces moyens ne paraît véritablement efficace.

Le sulfate de chaux est complétement insoluble dans l'alcool : aussi, quand on verse de ce liquide sur de l'eau gypseuse, elle se trouble aussitôt. Il se dissout aisément dans l'acide sulfurique concentré et forme un bisulfate que l'eau décompose : il se dissout aussi en partie dans l'acide chlorhydrique et devient, à la faveur de cet acide, beaucoup plus soluble dans l'eau qu'il ne l'est à son état normal.

Traité au rouge par le gaz chlorhydrique, ce sulfate se transforme en chlorure de calcium ; une partie de l'acide sulfurique

éliminé distille, une autre partie se dédouble en acide sulfureux et en oxygène. (CARI-MAUTRAND.)

Le sulfate de chaux a la propriété de se combiner aux principes albuminoïdes des sucs végétaux et de les déféquer en partie, en leur enlevant une des conditions principales de fermentation, putréfaction, etc. Aussi a-t-il été proposé à la dose de $\frac{2}{1000}$ pour déféquer le jus de betteraves.

L'emploi du plâtre comme mortier, dans les constructions, se rattache à sa propriété de se déshydrater à une température modérée et de s'hydrater de nouveau et promptement dès qu'on le met dans l'eau. Au surplus, le plâtre en s'hydratant reprend la forme cristalline, mais il ne durcit et ne *fait prise* que par suite de l'entrelacement de tous les petits cristaux.

Les gypses durs, tels que ceux qui sont cristallisés, lamelleux, fibreux, etc., donnent, par une cuisson bien faite, un plâtre fin et blanc qui se gonfle trop et fournit un enduit peu solide. Tel est le plâtre des mouleurs.

Pour les constructions, il faut que le gypse renferme des matières inertes, dont la proportion peut s'élever jusqu'à 20 p. 0/0, et dont nous apprécierons le rôle en parlant des mortiers. Cette circonstance explique pourquoi l'on obtient du bon plâtre à bâtir par un mauvais procédé de cuisson.

On peut donner au plâtre une grande dureté en l'enduisant d'une dissolution de silicate de potasse, qui le fait passer à l'état de silicate de chaux.

436. **Cuisson du plâtre.** — [On construit, au moyen de gros blocs de pierre à plâtre, de petites voûtes peu larges, que l'on charge avec des fragments de ce minéral, en plaçant graduellement les plus gros dans le bas, et les moins volumineux en haut. On cuit en brûlant du bois sec sous les voûtes : plus la cuisson est lente et régulière, meilleurs sont les produits. L'opération dure, en moyenne, dix heures : quand elle est achevée, on bouche les ouvertures avec des moellons, et on recouvre le bas avec du plâtre en poudre.

Il est évident que la masse ne peut être également cuite dans toutes ses parties. La portion qui est plus près du feu est trop calcinée pour faire prise avec l'eau ; elle est donc inerte ; celle qui est plus éloignée est encore trop hydratée, mais non inerte : entre ces deux extrêmes, il y a celle qui est au point voulu : le tout réuni donnera un plâtre d'excellente qualité. En effet, celui qui a été trop calciné jouera le rôle d'un corps étranger, puis-

qu'il est reconnu que le bon plâtre à construction ne doit pas être pur. Au lieu d'opérer de la sorte, on peut cuire le plâtre avec soin, et y ajouter ensuite des matières étrangères sans action.

Lorsque le plâtre n'est pas assez cuit, il est aride et sec : trop cuit, il n'a plus d'*amour*, ce qui veut dire, dans le langage des ouvriers de Paris, qu'il n'est pas assez *gras;* cuit à propos, il est presque onctueux au toucher et adhère aux doigts.

Il doit être employé aussitôt qu'il est cuit. Lorsqu'il a perdu ses propriétés par une trop longue exposition à l'air, les ouvriers l'appellent *éventé,* parce qu'il a attiré l'humidité atmosphérique en perdant son onctuosité, et la faculté de durcir promptement.

Sa solubilité, quoique faible, limite l'emploi de cette substance à l'intérieur des édifices et dans les parties qui ne sont pas exposées à la pluie. Au surplus, il est employé dans l'ornementation et pour prendre les empreintes des objets dont on veut reproduire un grand nombre d'exemplaires.

Le plâtre destiné au moulage des objets délicats doit être cuit avec un soin particulier hors du contact du combustible : il faut en outre qu'il soit pur, car devant être gâché assez clair pour pouvoir être coulé en couches minces dans tous les détails des moules, il est nécessaire qu'il solidifie une forte proportion d'eau ; ce qu'il ne peut faire quand il est pur. Pour l'obtenir dans cet état, on calcine de petits fragments de *gypse en fer de lance*, dans les fours de boulanger, dont la température doit être à peine celle du rouge sombre.]

437. **Four à plâtre de M. Dumesnil.** — [La méthode qu'on suit généralement pour cuire le plâtre ordinaire donne, nous l'avons dit, un produit nécessairement hétérogène, circonstance qui serait toujours favorable à son emploi, si les limites de l'hétérogénéité étaient connues ; mais il n'en est pas ainsi, car tous les plâtres cuits par la même méthode sont loin d'avoir les mêmes qualités.

M. Dumesnil a imaginé un four (*fig.* 155, 156) dont le double avantage de donner un produit toujours identique et relativement peu coûteux a été constaté en 1856 par la Société d'encouragement.

La pièce la plus importante de ce four est la cloche G, car elle est destinée à régulariser partout la cuisson du plâtre : c'est une cloche de terre cuite, de 1 mètre de diamètre et percée à son pourtour de huit échancrures s'élevant jusqu'à 10 centimètres de hauteur. La flamme du foyer, qui par les carneaux E arrive

dans cette cloche, en frappe le fond, se réfléchit pour sortir par les ouvertures latérales F, F et pour se répandre uniformément à travers les couches de plâtre.

D'après les expériences de M. Jacquelain, à qui nous avons

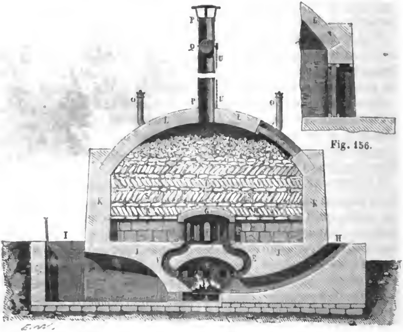


Fig. 156.

Fig. 155. — Four à plâtre de M. Dumesnil.

A eendrier.
B porte du cendrier.
C grille.
D foyer.
E, E carneaux servant à diriger la flamme et les gaz de la eombustion sous la cloche
F, F, Féchanerures pratiquées sur le pourtour inférieur de la eloche pour donner une issue régulière à la flamme autour de cette cloehe.
G voûte de la cloche.
H conduit reeourbé servant à l'introduetion des fagots daus le foyer.
J, J massif en hriques réfraetaires servant de hase à la sole du four.
K pourtour conique du four.
L calotte du four.
M ouverture pour le travage des moellons de la pierre à plâtre, se fermant par une plaque de fonte maçonnée en dehors (*fig.* 156).
N autre ouverture fermant par une porte de tôle épaisse, par laquelle on charge le menu ainsi que les déchets de pierre à plâtre.
O, O eheminées supplémentaires régulatrices du tirage.
P, P eheminée de tôle avec sa valve Q. laquelle se meut à l'aide d'une chaînette UU.
R, S, T lits de pierre à plâtre, dont les hlocs diminuent graduellement de dimension.

emprunté la description précédente, la température des zones inférieures et supérieures ne dépasse guère 250°, tandis que la zone moyenne atteint presque 360°.

Pour 35 mètres cubes de pierre à plâtre la cuisson dure douze heures; les bourrées qu'on y brûle sont au nombre de 200 à 225 et leur poids est environ de 1 600 à 1 960 kilogrammes.]

438. [**Plâtre aluné et stuc.** — Depuis quelques années on trouve dans le commerce une substance plastique appelée *plâtre aluné*, qui se rapproche du marbre par le poli, et résiste aux intempéries. On le prépare en faisant cuire dans un four à réverbère chauffé par de l'air chaud du plâtre de première qualité. Une fois cuit, on le place dans de grandes caisses de bois à claire-voie que l'on plonge dans de l'eau tenant en dissolution 10 p. 0/0 d'*alun*. Après une immersion de quelques minutes, on retire les caisses, on les égoutte et on en vide le contenu sur une aire, pour le recuire de nouveau à une température beaucoup plus élevée et qui doit être poussée jusqu'au rouge.

Voici un procédé encore plus simple. On mélange intimement le plâtre à une petite quantité d'alun, et on le chauffe une seule fois.

M. Dumesnil a imaginé un nouveau système de construction qui consiste à mouler en une sorte de plâtre dur des matériaux sous forme de pierres de taille pleines ou creuses, et de grands carreaux creux pour murs de refend et de cloisons. Voici le mélange dont il se sert pour obtenir des pierres dures factices. Il dissout ou délaye 7 kilog. alun, 6 kilog. chaux hydratée en poudre, et 1 kilog. ocre jaune dans 5 hectolitres d'eau; il y ajoute 1 kilog. de gélatine dissoute dans 5 litres d'eau chaude, il gâche avec cette masse liquide 900 litres de plâtre, il y mêle aussitôt 450 litres de sable de rivière exempt d'argile, et enfin il verse ce mélange dans des moules : il démonte au bout de 12 à 18 heures, et il laisse sécher.

Afin de garantir la surface de ces pierres de taille factices, qui serait exposée à la pluie, on y passe trois couches de solution de silicate de potasse, marquant (suivant que le plâtre est plus ou moins sec) 20° à 26° à l'aréomètre de Baumé.

Ce que l'on appelle le *stuc* est encore une composition dont le plâtre est la base. Il y en a de deux espèces : *à la chaux* et *au plâtre*. On prépare le premier en faisant un mélange de chaux éteinte et de marbre blanc, ou de toute autre matière incolore et dure. On fait le second en gâchant du plâtre à mouler avec

une dissolution de colle forte, à laquelle on ajoute souvent de la colle de poisson ou de la gomme arabique.

Si le stuc doit imiter le marbre coloré, on suspend séparément dans de l'eau collée les matières colorantes, et on s'en sert pour gâcher de petites portions de plâtre et former des galettes. Celles-ci, réunies en forme de pile, sont coupées par tranches qu'on applique sans retard à la surface de l'enduit.

On polit le stuc, lorsqu'il est sec, en le frottant avec une pierre à aiguiser; on lave avec une éponge la partie frottée, et on achève le polissage d'abord avec du feutre imbibé d'huile et de tripoli en poudre, ensuite avec du feutre imbibé seulement d'huile.

Le stuc au plâtre ne résiste pas aux intempéries, mais au sec et dans l'intérieur des bâtiments, il a quelques avantages sur le stuc à la chaux : il devient plus dur, peut prendre des teintes variées, et recevoir un beau poli.]

439. [**Théorie de la solidification du plâtre.** — Suivant M. Payen, les plâtres à texture homogène absorbent l'eau d'une manière uniforme, et toutes leurs parties augmentent librement de volume : ainsi écartées, elles forment une masse peu consistante, en raison même des grands intervalles que l'hydratation développe entre les particules solides.

Dans les plâtres formés d'agglomérations de cristaux grenus, séparés par des matières terreuses, les choses se passent autrement. Au moment du gâchage, l'eau s'introduit entre des groupes de cristaux ; elle en hydrate d'abord les parties extérieures, et ne pénètre que lentement et par degrés jusqu'au centre. Alors les premières parties hydratées commencent à se solidifier, et limitent l'écartement qui se trouve d'ailleurs réduit par l'emploi d'une moindre proportion d'eau absorbée par ces plâtres. Le gonflement moindre, résultant de l'hydratation successive, fait aisément comprendre la plus grande densité, ou la prise plus résistante de la masse, puisqu'à volume égal, il s'y trouve plus de parties solides.]

HYPOCHLORITE DE CHAUX.

$$(CaO,ClO + CaCl) = 127 \text{ ou } 1587{,}5.$$

Nous avons vu ailleurs que lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution alcaline assez étendue, il semble que les deux corps se combinent directement; mais il n'en est

rien : le chlore décompose l'oxyde alcalin, et se combine séparément avec chacun de ses éléments ; avec le métal, il forme un chlorure ; avec l'oxygène, il donne l'acide hypochloreux (ClO) : ce dernier se combine à son tour avec une molécule d'oxyde alcalin non encore décomposé.

L'équation ci-dessous, dans laquelle R sera le métal alcalin, va nous rendre compte de tous ces phénomènes.

$$2Cl + 2RO = (RO,ClO + RCl).$$

Les hypochlorites alcalins ordinaires sont des composés formés d'hypochlorites et de chlorures ayant un métal commun. Ainsi, l'*eau de Javelle* est de l'hypochlorite de potasse, plus du chlorure de potassium. L'*eau de Labarraque* est de l'hypochlorite de soude, plus du chlorure de sodium. Le *chlorure de chaux* (ainsi appelé dans le langage ordinaire) est de l'hypochlorite de chaux, plus du chlorure de calcium.

On ne peut pas isoler les hypochlorites alcalins, ni les séparer des chlorures qui les accompagnent, à cause de leur instabilité. En effet, si l'on verse de l'acide hypochloreux sur une dissolution alcaline, dès que l'hypochlorite dominera dans la masse, il se décomposera en chlorate et en chlorure.

$$3CaO,ClO = CaO,ClO^5 + 2CaCl.$$

Il paraît donc que la condition de stabilité de cette sorte de sels est la présence d'une quantité de chlorure atomiquement égale à celle du sel lui-même, et qu'un excès d'alcali n'amoindrit pas la stabilité ; aussi l'hypochlorite de chaux du commerce (*chlorure de chaux*, *chlorure désinfectant*, *chlorure pour blanchiment*) renferme-t-il beaucoup de chaux libre.

Il ne faut pas néanmoins trop compter sur la stabilité de l'hypochlorite de chaux, car il arrive quelquefois que des flacons hermétiquement fermés, et remplis de cette substance, font explosion ; ce qui ne peut être attribué qu'à un grand dégagement de gaz provenant de la décomposition spontanée du contenu.

Des trois hypochlorites alcalins, celui de chaux est le plus important, à cause de son facile transport. Les deux autres sont toujours liquides, et, sous le même volume, renferment moins de principe actif.

Bien que nous ne voulions, dans ce moment, nous occuper

que de l'hypochlorite de chaux, néanmoins tout ce que nous dirons sur la manière dont il se décompose et agit, sera applicable aux deux autres.

440. Caractères de l'hypochlorite de chaux. — L'hypochlorite de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent, et a l'odeur d'acide hypochloreux. Il ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide, puis il le décolore. En dissolution concentrée, l'hypochlorite de chaux se décompose par l'ébullition en chlorure de calcium, chlorate de chaux et oxygène; en dissolution étendue, il se décompose en chlorate de chaux et chlorure de calcium. (Schliepper.) Il est décomposé par les acides les plus faibles, même par l'acide carbonique; mais, dans ce cas, la décomposition est très-lente, tandis que sous l'action des acides puissants, la décomposition est instantanée, et le dégagement de chlore considérable.

Cela explique pourquoi les hypochlorites décolorent et désinfectent; c'est qu'ils sont une source de chlore. C'est donc celui-ci qui agit, et non les hypochlorites eux-mêmes.

Disons encore une fois comment les acides changent les hypochlorites en une source de chlore, et pourquoi la quantité de ce gaz, qui devient libre, représente à la fois celle de l'acide et celle du chlorure.

L'acide quelconque, qui agira sur l'hypochlorite de chaux, chasse tout d'abord l'acide hypochloreux. Ce dernier acide se trouve en présence d'un chlorure qui devient libre à son tour; les deux corps réagissent l'un sur l'autre, se décomposent simultanément, de telle sorte qu'il se forme un oxyde qui reste, tandis que tout le chlore se dégage.

Ces phénomènes s'accomplissent en deux phases :

$$1^{re}\quad \underbrace{(CaO,ClO + CaCl)}_{\text{Hypochlorite de chaux normal.}} + \underbrace{A}_{\text{Acide.}} = \underbrace{CaO,A}_{\text{Sel de chaux.}} + \underbrace{ClO}_{\text{Acide hypochloreux.}} + \underbrace{CaCl}_{\text{Chlorure de calcium.}}$$

$$2^{e}\quad \underbrace{CaCl}_{\text{Chlorure de calcium.}} + \underbrace{ClO}_{\text{Acide hypochloreux.}} = \underbrace{CaO}_{\text{Oxyde de calcium.}} + \underbrace{2Cl}_{\text{Chlore.}}$$

En étudiant l'histoire du chlore, nous avons vu comment ce corps blanchit les tissus et peut même les détruire lorsqu'on l'emploie sans mesure. Ce fait explique pourquoi l'hypochlorite de chaux employé en excès, et lorsqu'on le décompose tout à

coup par un acide puissant, attaque à son tour les tissus et en compromet la solidité. Aussi les blanchisseurs, qui, pour obtenir un blanchiment plus parfait et plus prompt, opèrent sans ménagement, avec l'hypochlorite de chaux et des acides minéraux, affaiblissent les étoffes et quelquefois même les percent.

441. **Préparation de l'hypochlorite de chaux.** — Supposons une caisse rectangulaire, ayant un mètre de large et 4 de long, formée de dalles en grès dur, ou bien en lave d'Auvergne mastiquée, et dans cette caisse une couche de 15 à 20 centimètres de chaux bien hydratée et pulvérulente; à l'une des extrémités, une porte fermée qui sert à introduire et à retirer la chaux; une espèce de tube de sûreté, placé dans la partie supérieure et près de la porte, servant à surveiller la marche de l'opération. Par l'extrémité opposée, on fera arriver un courant de chlore: à mesure qu'il pénétrera dans la caisse, il sera absorbé par la chaux, et ne produira pas de pression; au surplus, l'arrivée du chlore devra être lente, car s'il en était autrement, la température pourrait s'élever jusqu'à 100°; dans ce cas, l'hypochlorite passerait à l'état de chlorate. Dès que le chlore n'est plus absorbé, il se dégage par le tube de sûreté.

Ce dernier appareil consiste tout simplement en un tube recourbé, dont une extrémité communique avec l'intérieur de la caisse, et l'autre plonge dans un verre contenant de la teinture de tournesol. Lorsque ce réactif se décolorera, l'opération sera terminée.

442. **Procédé chlorométrique de Gay-Lussac.** — L'usage fréquent des hypochlorites dans les arts a fait sentir la nécessité d'avoir un moyen de mesurer leur pouvoir décolorant. Le procédé chlorométrique le plus usité est dû à Gay-Lussac. Il est fondé : 1° sur l'action oxydante énergique des hypochlorites; 2° sur la décoloration instantanée d'une matière colorante par un léger excès de chlore. Pour ces essais, l'agent oxydable employé est l'acide arsénieux, et la matière colorante est l'indigo.

Pour bien comprendre ce procédé, il faut que nous nous pénétrions du principe sur lequel il repose.

Nous n'avons pas oublié ce qui fait que les hypochlorites sont des corps oxydants, lorsqu'ils sont en présence de l'eau. Le chlore qu'ils dégagent décompose l'eau, s'empare de l'hydrogène, et l'oxygène se porte sur la matière oxydable. Que l'on suppose de l'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique; si l'on y mêle une autre dissolution d'un hypochlorite, le chlore de ce

dernier se dégage, enlève l'hydrogène à l'eau, dont l'oxygène fait passer à l'état d'acide arsénique l'acide arsénieux. Tant qu'il restera de celui-ci à oxyder, le chlore deviendra acide chlorhydrique; mais lorsqu'il n'en sera plus ainsi, le chlore demeurera libre : si l'on trouve un moyen de saisir ce moment, on pourra connaître la quantité d'acide arsénieux que l'on a transformée, celle du chlore que l'on a employé étant connue, et réciproquement. On y parvient au moyen d'une solution sulfurique d'indigo, qui de bleue devient jaunâtre, dès que le chlore agit sur elle. Cette décoloration indiquera que l'oxydation est terminée, puisqu'elle a lieu par l'effet du chlore qui reste sans emploi: de même que dans les essais alcalimétriques, le changement de couleur de la teinture du tournesol indique que la neutralisation est complète, puisque de l'acide reste libre.

Entre ces deux essais, l'un alcalimétrique et l'autre chlorométrique, il y a cette différence que, par le premier, on effectue une saturation, et par le second une oxydation; mais, dans les deux cas, on reconnaît que le but est atteint, au changement de couleur d'une matière colorante.

Cette comparaison nous fait pressentir que la marche doit être à peu près la même pour les deux essais. C'est en effet ce qui a lieu.

Supposons un litre d'une dissolution contenant $4^{gr},439$ d'acide arsénieux pur, qu'on nomme *liqueur d'épreuve.* Pour que tout l'acide qu'elle contient se transforme en acide arsénique par l'action du chlore, il faut employer un litre de gaz mesuré dans les circonstances normales de température et de pression, ou, ce qui revient au même, il faut employer un litre d'eau tenant en dissolution son propre volume de chlore.

Supposons encore un autre litre d'une dissolution de 10 grammes de l'hypochlorite de chaux que l'on veut essayer, et que l'on prépare en broyant le sel à plusieurs reprises avec de l'eau, dans un mortier de porcelaine, puis en filtrant chaque fois la portion liquide.

A l'aide d'une pipette jaugée, transportons 10^{cc} de liqueur d'épreuve dans un bocal de verre qui doit reposer sur une feuille de papier blanc; ajoutons-y ensuite une à deux gouttes de sulfate d'indigo [1], et agitons pour que la masse prenne une couleur uniforme.

[1] On prépare ce sulfate en dissolvant de l'indigo dans de l'acide sulfurique de Nordhausen, et en étendant la dissolution avec de l'eau.

Introduisons 20^{cc} de dissolution d'hypochlorite dans une burette portant 200 divisions ou degrés, et qui a la même forme que celle qui a été décrite en parlant des essais alcalimétriques (404 *bis*). Si cette dissolution pouvait fournir son volume de chlore, évidemment il y en aurait le double de ce qui serait nécessaire pour oxyder l'acide arsénieux contenu dans les 10^{cc} de liqueur d'épreuve; mais les produits du commerce sont toujours loin d'être purs.

En effet, si l'on verse goutte à goutte le liquide de la burette dans celui que contient le bocal, en ayant soin d'imprimer à ce dernier un mouvement circulaire, on arrivera aux 100 divisions, et la liqueur du bocal sera encore bleue; si l'on continue à verser avec précaution pour ne pas dépasser la limite, la couleur s'affaiblira; enfin, la couleur bleue deviendra jaune pâle. Dès ce moment, l'expérience est terminée. Supposons enfin que le volume de la dissolution d'hypochlorite que l'on a versé soit égal à 110 divisions, celles-ci représenteront 10^{cc} de chlore. Donc, 100 divisions n'équivalent qu'à $9^{cc},09$; ce qui revient à dire que le décigramme d'hypochlorite de chaux employée ne peut donner que $9^{cc},09$ de chlore, et qu'un kilogramme de ce sel produira seulement $90^{litres},9$ de chlore; ce qui, en langage de commerce, signifie qu'il marque 90 degrés et 9 dixièmes.

On voit donc que la marche d'un essai chlorométrique et les instruments dont on se sert sont les mêmes que s'il s'agissait d'un essai alcalimétrique; la seule différence consiste en ce que, pour ce dernier, on verse l'acide sulfurique normal dans l'alcali à essayer, et pour le premier on verse, au contraire, l'hypochlorite, que l'on veut connaître, dans la liqueur d'épreuve.

Cette inversion est nécessaire, car une goutte de liqueur d'épreuve met en liberté plus de chlore qu'il n'en faut pour suroxyder l'acide arsénieux qu'elle renferme; dès lors une partie du gaz serait perdue, et l'essai deviendrait impraticable.

Il est inutile de faire remarquer que l'on devra procéder de la même manière si l'hypochlorite à essayer est liquide : l'essai sera encore plus simple, puisque l'on n'aura pas à opérer de dissolution.

AZOTATE DE CHAUX.

$CaO,AzO^5 + 4\ aq = 118$ ou 975.

443. État naturel et propriétés de l'azotate de chaux. — Nous dirons un mot sur l'*azotate de chaux* pour nous rappeler

que ce sel est un produit naturel que l'on rencontre surtout dans les matériaux salpêtrés, et qui contribue à la fabrication artificielle du salpêtre. On le trouve aussi quelquefois dans les eaux naturelles, sans doute parce qu'elles ont traversé des terrains salpêtrés. On en constate même la présence dans les eaux de sources et de puits, ainsi que dans le voisinage des cimetières : fait aisé à expliquer, puisque les matières animales facilitent la nitrification.

Ce sel cristallise en prisme hexagones déliquescents, solubles dans l'alcool ; il est décomposable par la chaleur, et partage avec tous les autres azotates leurs propriétés générales.

PHOSPHATES DE CHAUX.

Il existe une série de *phosphates de chaux* dont aucun terme ne sort de la neutralité, malgré les fausses indications de leurs noms : chacun d'eux renferme 3 molécules de base. En voici la liste :

Phosphate neutre de chaux	$[(CaO)^2, HO, PhO^5 + 4\ aq.]$	Obtenu en versant du phosphate de soude sur du chlorure de calcium.
Phosphate basique de chaux	$[(CaO)^3, \quad PhO^5]$	Phosphate contenu dans les os.
Phosphate acide de chaux	$[CaO, (HO)^2, PhO^5]$	Obtenu en traitant par l'acide sulfurique les os calcinés.

Ces trois sels renferment le même acide tribasique. Calcine-t-on ceux qui renferment de l'eau basique, on en change la nature. Le phosphate acide devient un métaphosphate, et le phosphate neutre un pyrophosphate.

De ces trois sels, les deux derniers seuls nous intéressent, car l'un d'eux sert à préparer le phosphore, l'autre constitue presque entièrement la partie minérale des os.

444. **Phosphate acide de chaux.** — Le *phosphate acide de chaux* est en paillettes nacrées déliquescentes; on ne l'emploie que pour la préparation du phosphore. Calciné au rouge, il se boursoufle et fond ; après le refroidissement, il prend un aspect vitreux ; alors il est devenu insoluble par suite d'un changement de nature; et comme il a perdu son eau basique, il est passé à l'état de métaphosphate de chaux.

445. **Phosphate basique de chaux.** — Le *phosphate basique de chaux* existe non-seulement dans les os, mais encore dans la nature minérale. Lorsqu'il est associé au chlorure et au fluorure

de calcium, les minéralogistes le désignent sous le nom d'*apatite*. On l'obtient artificiellement toutes les fois que l'on verse de l'ammoniaque sur un mélange de chlorure de calcium et d'acide phosphorique, ou bien lorsqu'on introduit du chlorure de calcium dans un mélange d'un phosphate alcalin quelconque et d'ammoniaque.

Le phosphate basique de chaux est insoluble dans l'eau, ce qui ne l'empêche pas cependant d'être absorbé par les spongioles des racines, et de concourir ainsi au développement des plantes : c'est qu'il devient sensiblement soluble dans l'eau quand elle tient en dissolution de l'acide carbonique ; sans cette propriété, on ne saurait expliquer sa présence dans les végétaux.

Traité par l'acide sulfurique, il lui abandonne les deux tiers de sa base, et passe à l'état de phosphate acide de chaux (187).

En faisant bouillir ce sel pendant quelque temps avec du carbonate de soude, on le décompose entièrement : il se forme du phosphate de soude et du carbonate de chaux ; il est inaltérable par la chaleur et attaquable par les acides, même par l'acide acétique.

Le noir animal, qui sert d'abord dans les raffineries et plus tard comme engrais, contenant plus de la moitié de son poids de phosphate de chaux, joue un grand rôle dans l'agriculture.

En définitive, le phosphate basique de chaux est le plus important de tous les phosphates, car il sert de matière première pour leur préparation. C'est avec lui qu'on prépare le phosphore qui donne l'acide phosphorique, au moyen duquel on obtient tous les phosphates imaginables.

Le phosphate de chaux administré aux malades dans les cas de fracture des os, hâte de plusieurs jours le cal.

(Milne-Edwards fils.)

Le phosphate de chaux renferme :

Chaux	54,20
Acide phosphorique	45,80
	100,00

CARBONATE DE CHAUX.

$CaO,CO^2 = 50$ ou 625.

446. **État naturel du carbonate de chaux.** — On rencontre ce sel en quantité tellement considérable, qu'on peut

dire qu'une grande partie de l'écorce terrestre en est formée.

Le carbonate de chaux cristallisé peut affecter deux formes incompatibles; il présente un cas de *dimorphisme* remarquable au point de vue historique, parce que c'est le premier que l'on a reconnu.

La *chaux carbonatée spathique* (que l'on appelle spath d'Islande, car on en trouve de très-belle dans ce pays) est caractérisée par trois clivages faciles qui conduisent à un rhomboèdre de 105°. Elle se présente sous des formes très-variées, pouvant être toutes ramenées au même type. Lorsqu'elle est pure, elle est parfaitement incolore et transparente : ses cristaux présentent le phénomène de la double réfraction, propriété dont profitent les physiciens pour certaines expériences d'optique. La densité du spath d'Islande est 2,7; il possède les propriétés chimiques de tous les autres carbonates calcaires.

On désigne sous le nom d'*arragonite* un carbonate de chaux moins commun que le spath d'Islande et dont les cristaux sont des prismes rectangulaires de 116° 16'. Il est d'un blanc laiteux; sa densité est 3,75. D'ailleurs, il possède les mêmes propriétés chimiques que le carbonate de chaux dont nous venons de parler. Voilà donc deux corps semblables en tout, excepté dans la forme.

Si l'on chauffe légèrement l'arragonite, elle se délite en une multitude de petits cristaux ayant la forme du spath d'Islande. Le précipité que l'on obtient lorsqu'on ajoute un carbonate alcalin à une dissolution froide d'un sel de chaux est un assemblage de petits cristaux rhomboédriques de 105°.

D'un autre côté, d'après M. G. Rose, si l'on maintient à une température élevée une dissolution de bicarbonate de chaux, il se dépose du carbonate neutre en très-petits prismes semblables à ceux de l'arragonite. M. F. Dujardin, de son côté, en évaporant doucement les eaux des puits artésiens de Tours, a observé qu'il se formait des cristaux d'arragonite à la surface du liquide. On obtient encore les mêmes cristaux en versant une dissolution bouillante d'un sel de chaux dans une dissolution chaude de carbonate d'ammoniaque.

Enfin, par l'évaporation de l'eau de chaux à + 100°, on obtient, suivant M. G. Rose, quand la dissolution est concentrée, de l'arragonite et de l'hydrate de chaux; quand la dissolution est étendue, de l'arragonite, et quand la température est plus basse, un mélange d'arragonite et de spath.

On peut donc à volonté obtenir le spath d'Islande et l'arragonite, c'est-à-dire le carbonate de chaux sous deux formes incompatibles.

Le carbonate de chaux qui se sépare des eaux qui le tenaient en dissolution sous forme de bicarbonate et celui qui constitue le marbre, sont aussi cristallisés; mais leurs cristaux sont tellement petits ou tellement agrégés les uns aux autres, qu'il est difficile d'en déterminer la forme : on la croit cependant rhomboédrique.

On connaît aussi une variété de carbonate de chaux cristallisé en rhomboèdres, renfermant 5 équivalents d'eau, qu'on se procure en abandonnant à l'air, à une température voisine de 0°, une dissolution aqueuse de chaux et de sucre. Mais par cela même que ce carbonate est hydraté, les angles de ses cristaux ne sont pas probablement semblables à ceux du spath d'Islande.

Si l'on fait abstraction de la forme géométrique du carbonate de chaux, on peut dire qu'il y a peu de matières minérales naturelles qui présentent autant de variétés. Les marbres, qui sont tous formés principalement de carbonate de chaux, et dont le nombre est si considérable, diffèrent d'aspect [1], soit à cause de la couleur que leur communiquent les oxydes métalliques, soit à cause de leur mélange avec d'autres matières étrangères. Ainsi, les marbres noirs ou gris doivent leur couleur au bitume; les jaunes et les rouges, à l'oxyde de fer. Associons-leur par la pensée tantôt des fossiles, tantôt des minéraux différents, susceptibles de prendre le poli, et nous nous expliquerons leur multitude si variée.

Si les variétés du marbre sont nombreuses, celles du carbonate de chaux que l'on appelle *calcaire* ne le sont pas moins.

Le *calcaire compacte*, qui se présente sous des couleurs si diverses, porte le nom de *marbre coquillier* lorsqu'il empâte des coquilles et peut prendre un beau poli ; le *calcaire lithographique*, le *calcaire fétide* ou *stinkstein*, le *calcaire des environs de Paris*, les

1 J'ai eu l'occasion de remarquer que lorsque le marbre statuaire a été en contact avec un acide, il acquiert un aspect qui varie suivant la nature de cet acide. Voici le résultat de l'action de six acides différents :

Acide azotique	Surface lisse et luisante
— sulfurique............	Aspect kaolinique.
— chlorhydrique	— cristallin.
— oxalique	— faiblement cristallin.
— tartrique.............	Surface mate et unie.
— acétique	— farineuse.

calcaires *oolithique, pisolitique*, etc., constituent déjà une série assez nombreuse de variétés.

Enfin, la craie que l'on nomme souvent *blanc de Troyes, blanc de Meudon*, qui est presque aussi abondante que le calcaire, n'est que du carbonate de chaux très-divisé, dont le mode de formation n'est pas le même que celui des marbres et des calcaires.

447. Propriétés chimiques du carbonate de chaux. — Quelles que soient l'origine et la forme du carbonate de chaux, il possède toujours les mêmes propriétés chimiques. Il est décomposable par la chaleur, propriété sur laquelle repose la fabrication de la chaux. Sa décomposition est d'autant plus prompte et plus facile que l'éloignement de l'acide carbonique augmente à mesure qu'il devient libre. Cela tient à ce que les gaz quittent facilement leurs combinaisons lorsqu'ils entrent dans une atmosphère formée de gaz d'une nature différente : de même qu'un sel hydraté abandonne son eau d'hydratation, lorsqu'il est chauffé dans un courant d'air sec, tandis qu'il n'en perd pas sensiblement, si, la température restant la même, on l'expose à un courant de vapeur aqueuse.

C'est pourquoi le carbonate de chaux exige plus de chaleur pour se décomposer dans un creuset que dans un four à chaux.

Dans le premier cas, rien n'entraîne l'acide carbonique qui se dégage au commencement de l'opération ; dans le second cas, ce gaz est entraîné par le courant d'air qui traverse sans cesse l'appareil.

On a même remarqué qu'il est plus facile de décomposer le carbonate de chaux, sous l'influence de la vapeur d'eau, que sous l'influence de l'air sec. Aussi les chaufourniers, nous l'avons déjà dit en parlant de la chaux, préfèrent-ils les pierres à chaux humides, et on les voit répandre parfois dans le four de petites quantités d'eau.

Quand il est hermétiquement fermé, le carbonate de chaux ne se décompose pas, même à une haute température, et il semble se liquéfier.

Hall a observé ce fait en chauffant de la craie dans un canon de fusil dont les extrémités étaient scellées : l'expérience terminée, il en tira une baguette de marbre. Cela pourrait expliquer pourquoi l'on trouve du marbre dans des terrains d'origine ignée.

L'eau à la température ordinaire ne dissout que $\frac{2 \text{ à } 3}{100000}$ de carbonate de chaux (Pélignot, Bineau) : à la température de l'ébul-

lition elle en dissout $\frac{1}{8834}$ (Frésénius), mais ce sel devient très-soluble à la faveur de l'acide carbonique. La plus grande partie des eaux naturelles en contiennent à l'état de bicarbonate ; aussi en trouve-t-on souvent qui, soumises à l'ébullition, dégagent de l'acide carbonique et perdent en même temps leur transparence : par le repos elles déposent du carbonate de chaux et redeviennent limpides.

Ce que l'on appelle *chaux carbonatée fibreuse*, provient de la décomposition à froid du bicarbonate de chaux dissous dans l'eau.

Lorsque l'eau pluviale, qui renferme toujours une faible quantité d'acide carbonique libre, tombe sur des roches calcaires, elle dissout une petite quantité de carbonate de chaux ; elle le dépose ensuite, sous forme de concrétions, dans l'intérieur des grottes ou des cavités où elle pénètre goutte à goutte et s'évapore. C'est ainsi que se forment les *stalactites* et les *stalagmites*.

Les incrustations abondantes de certaines eaux minérales sont encore de la même nature. Les sources les plus célèbres sont celles de San-Filippo en Toscane, celles de Saint-Allyre en Auvergne, et le Sprudel à Carlsbad. C'est cette dernière qui fournit le *sprudelstein*, calcaire dur et richement zoné, que sa finesse extrême fait servir à la confection de plusieurs objets d'ornement.

L'évaporation spontanée d'eau, tenant en dissolution du carbonate de chaux à la faveur de l'acide carbonique, est insuffisante à déterminer l'expulsion de cet acide, lorsque sa proportion dans le liquide devient inférieure à $\frac{1}{20000}$. Au-dessous de ce point, l'abandon à l'air et l'évaporation qui s'y opère, bien loin de déterminer un appauvrissement en gaz acide carbonique et en carbonate, concentrent l'un et l'autre, c'est-à-dire effectuent la concentration du bicarbonate calcaire.

Ce fait, en même temps qu'il donne la mesure de l'utilité du bicarbonate de chaux pour conserver l'acide carbonique dissous dans les eaux, fournit l'explication d'une apparente anomalie ; c'est la présence du carbonate calcaire en doses notables dans des eaux qui restent, malgré cela, dépourvues de qualités incrustantes : situation dont beaucoup de rivières présentent des exemples. (Bineau).

MM. Boutron et Boudet ont fait une curieuse remarque relativement à la solubilité du bicarbonate de chaux. Si, à travers un kilogramme d'eau de chaux saturée on fait arriver un courant

d'acide carbonique, toute la chaux passe à l'état de bicarbonate. Mais si au lieu d'eau de chaux on opère avec du lait de chaux, ou avec de l'eau tenant en suspension de la craie, on n'obtient que la moitié du bicarbonate de chaux.

Il paraîtrait donc que la présence de la craie, ou d'un excès de chaux diminue de moitié la solubilité du bicarbonate de chaux.

La solubilité du carbonate de chaux dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique, explique comment presque tous les animaux renferment des quantités assez considérables de ce sel. Les os, privés de leur matière organique, en renferment $\frac{1}{7}$ de leur poids: le test des mollusques, les coquilles des œufs des oiseaux et la carapace des écrevisses en sont presque entièrement formés. Toutes les plantes donnent des cendres riches en chaux.

On a cru, pendant longtemps, que la chaux des végétaux se trouvait à l'état de sel organique. M. Payen a montré que dans plusieurs plantes la chaux est en partie à l'état de carbonate. Telles sont plusieurs espèces de Chara, de Figuier, plusieurs Urticées, notamment les Celtis, les Mûriers, la Pariétaire, les Orties, le Houblon, le Chanvre, etc., etc.

Évidemment c'est dans les eaux que les êtres vivants puisent la plus grande partie de la chaux qu'ils s'assimilent.

448. **Caractères des sels à base de chaux.** — Le réactif par excellence des sels de chaux solubles est l'acide oxalique, ou mieux encore l'oxalate d'ammoniaque : il se forme de l'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique, et qui se redissout dans les acides azotique et hydrochlorique.

Les dissolutions des sels calcaires sont précipitées en blanc par les carbonates alcalins; le précipité est soluble dans les acides.

Si les dissolutions sont concentrées, elles donnent également un précipité blanc, lorsqu'on les traite avec l'acide sulfurique ou des sulfates solubles; mais si l'acide sulfurique est étendu de 300 fois son poids d'eau, il ne produit aucune réaction.

(Frésénius).

L'ammoniaque pure n'exerce aucune action sur les dissolutions des sels calcaires : si celles-ci sont très-concentrées, la potasse et la soude y déterminent un précipité blanc de chaux hydratée.

RÉSUMÉ.

429. Le *calcium* (Ca) est un métal jaune qui rappelle l'alliage des cloches; il est très-malléable et très-oxydable : cependant il n'est pas attaqué par l'acide azotique froid. L'air le ternit presque immédiatement.

On le prépare par l'électrolyse du chlorure double de calcium et de strontium fondu, ou par l'action directe du sodium sur l'iodure de calcium.

430. On prépare l'*oxyde de calcium* (CaO) en calcinant au rouge clair du carbonate de chaux pur. La chaux pure arrosée avec de l'eau dégage beaucoup de chaleur et se délite en augmentant de volume : dans cet état, elle renferme une molécule d'eau. Abandonnée à l'air, elle en absorbe l'acide carbonique et devient $CaO, CO^2 + CaO + aq$. L'eau à la température de 15° en dissout $\frac{1}{778}$. La chaux est très-caustique, et désorganise promptement les substances végétales et animales.

431 et **431** *bis*. La chaux, à cause de son emploi dans l'agriculture et dans les constructions, est fabriquée en grand au moyen de la calcination des calcaires naturels dans les fours appelés *fours à chaux*.

432. On obtient le *sulfure de calcium* (CaS) en lessivant le produit de la calcination d'un mélange de sulfate de chaux et de charbon. Il se forme naturellement, par l'action des matières organiques sur le sulfate de chaux dissous dans l'eau. Il est problable qu'une grande partie du carbonate de chaux des eaux provienne du sulfure de calcium que l'air décompose.

433. Le *chlorure de calcium* (CaCl) est le produit de l'action de l'acide hydrochlorique sur le carbonate de chaux ou sur la chaux. Étant très-avide d'humidité, il sert aux chimistes comme moyen de dessiccation. A l'état cristallisé, il renferme 6 équivalents d'eau, et produit un grand abaissement de température en se dissolvant dans l'eau.

434 à **438**. Le *gypse* est le *sulfate de chaux* des chimistes ($CaO, SO^3 + 2aq$): une fois déshydraté par la chaleur, il prend le nom de *plâtre :* celui-ci durcit quand on le met en contact avec un peu d'eau, parce qu'il l'absorbe, et passe de nouveau à l'état d'hydrate. Le sulfate de chaux est plus soluble à froid qu'à chaud. Les constructions et l'agriculture en font une très-forte consommation. On le cuit dans des fours de grandes dimensions appelés *fours à plâtre*.

439 à **441**. L'*hypochlorite de chaux* ($CaO, ClO + CaCl$), appelé communément *chlorure de chaux*, est blanc, amorphe, et a l'odeur de l'acide hypochloreux. Par l'action de l'acide carbonique de l'air, ainsi que de tous les acides même les plus faibles, il se décompose en dégageant du chlore. On le prépare en faisant arriver du chlore sur des couches de chaux éteinte. Il est employé dans le blanchissage, et pour assainir les lieux infects. Il sert aux mêmes usages que le chlore.

442. Le *procédé chlorométrique* de Gay-Lussac est fondé sur la faculté oxydante des hypochlorites, et sur la décoloration instantanée d'une matière colorante par un léger excès de chlore. Un essai chlorométrique est semblable à un essai alcalimétrique.

443. On trouve l'*azotate de chaux* ($CaO, AzO^5 + 4$ aq) dans la nature, spécialement dans les matériaux salpêtrés, et souvent dans les eaux naturelles. Il cristallise en prismes hexagones déliquescents et solubles dans l'alcool.

444 à **445**. Les phosphates de chaux, *acide*, *basique* et *neutre*, renferment trois molécules basiques, et sont, par conséquent, également neutres, l'acide phosphorique étant triatomique. Le *phosphate basique* renferme 3 molécules de chaux [$(CaO)^3, PhO^5$] : le *phosphate acide* con-

tient 1 molécule de chaux et 2 molécules d'eau [$CaO,(HO)^2,PhO^5$]; dans le *phosphate neutre* il y a seulement deux molécules de chaux et une molécule d'eau [$(CaO)^2,HO,PhO^5$]. Le phosphate des os est le phosphate dit basique : traité par l'acide sulfurique, il passe à l'état de phosphate dit acide. Les phosphates basique et acide sont très-utiles à l'agriculture.

446 à 447. Le *carbonate de chaux* (CaO,CO^2) est très-répandu dans la nature sous le nom de *chaux spathique*, d'*arragonite*, de *marbre*, etc., etc. Il est décomposé par la température du rouge clair; l'acide carbonique se dégage, et il reste l'oxyde de calcium. Chauffé sous une haute pression, il ne se décompose pas, et parait se ramollir de telle sorte que ses molécules s'agrégent et prennent l'aspect saccharoïde du marbre. Le carbonate de chaux passe à l'état de bicarbonate à la faveur de l'acide carbonique, et devient alors soluble dans l'eau. Mais l'ébullition d'une eau riche en bicarbonate fait dégager l'acide carbonique, et le bicarbonate passe de nouveau à l'état de carbonate.

Les eaux riches en bicarbonate de chaux sont incrustantes.

448. L'acide oxalique, ou, mieux encore, l'oxalate d'ammoniaque, sont les réactifs les plus appropriés pour reconnaitre les sels de chaux : le précipité blanc d'oxalate de chaux auquel ils donnent lieu est insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides azotique et hydrochlorique.

XXXIVᵉ LEÇON

MAGNÉSIUM. ALUMINIUM

Sommaire. — 449. Préparation et propriétés du *magnésium*. — 450. *Oxyde de magnésium ;* sa préparation et ses propriétés. — 451. Préparation du *chlorure de magnésium*. — 451 *bis*. Préparation et application du *sulfate de magnésie*. — 452. Provenance probable du sulfate de magnésie. — 453. Préparation et propriétés du *phosphate ammoniaco-magnésien*. — 454. *Magnésia alba des pharmaciens ;* sa préparation et ses caractères. — 455. *Dolomie*. — 456. Réaction des *sels magnésiens*. — 456 *bis*. Historique de la découverte de l'*aluminium*. — 457. Préparation de l'aluminium par le procédé des laboratoires. — 457 *bis*. Préparation industrielle de l'aluminium. — 458. Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium. — 459. Usages de l'aluminium. — 460. Préparation et propriétés de l'*alumine*. — 461. Alumine allotropique. — 461 *bis*. Alumine soluble par dialyse. — 462. *Chlorure d'aluminium ;* ses propriétés et sa préparation. — 463. Préparation et propriétés du *fluorure d'aluminium*. — 464. Espèces minérales obtenues par MM. Deville et Caron, au moyen du fluorure d'aluminium. — 465. Préparation industrielle de l'*alun*. — 466. Propriétés de l'alun. — 467. Isomorphisme des aluns. — 468. Application de l'alun. — 469. Caractères des sels aluminiques. — Résumé.

MAGNÉSIUM.

Mg = 12,50 ou 156,25.

449. Préparation et propriétés du magnésium. — Le charbon réduit la potasse, la soude et la lithine : le potassium et le sodium réduisent, à leur tour, la baryte, la strontiane et la la chaux, mais ils ne réduisent point la magnésie, l'alumine, la glucine, la zircone, etc., etc. Il faut que les métaux de ces derniers oxydes soient combinés avec le chlore, pour que les métaux alcalins puissent le leur enlever, et les mettre en liberté. C'est ce que M. Wöhler a établi en 1828.

Trois ans plus tard, M. Bussy obtint le magnésium en traitant le chlorure de ce métal par le potassium, c'est-à-dire suivant le procédé que M. Wöhler avait imaginé pour isoler l'aluminium et le glucinium.

Dans ces derniers temps, MM. H. Deville et Caron ont préparé le magnésium par un procédé qui est essentiellement le même que celui de M. Bussy, mais tellement modifié que la préparation d'une quantité notable de ce métal est devenue pour ainsi dire une expérience de cours.

On fait un mélange, intime autant que possible, de 600 grammes de chlorure de magnésium, 100 grammes de chlorure de sodium, et autant de fluorure de calcium pur, et de sodium métallique en petits morceaux. On jette ce mélange, au moyen d'une petite main en tôle, dans un creuset de terre bien rouge qu'on ferme avec son couvercle. Dès que la réaction est terminée, on retire le creuset du feu, et quand la masse saline est près de se figer, on agite encore et on rassemble avec la tige de fer toutes les petites masses métalliques éparses, de manière à n'en former qu'une seule, et on coule le tout sur une plaque de fer. En cassant la scorie on trouve les globules de magnésium dont le poids collectif est 45 grammes.

Le métal brut est introduit dans une nacelle de charbon enfermée dans un tube de même matière, et on chauffe au rouge vif pendant qu'un courant lent d'hydrogène traverse l'appareil. Le tube étant incliné, le métal se condense en avant de la nacelle. On le fond ensuite dans le même mélange qui l'a produit, à cela près qu'il doit être plus riche en fluorure de calcium, pour que la scorie soit moins fusible que le métal.

Le magnésium bruni a presque l'éclat de l'argent ; il se laisse limer et il est assez malléable : sa densité est = 1,75; il fond vers 500°, et il se volatilise à la chaleur blanche : nous verrons plus tard que le zinc, métal qui approche beaucoup du magnésium, fond et se volatilise à peu près à la même température.

Le magnésium brûle avec une flamme éclatante au milieu de laquelle on distingue de temps en temps des aigrettes bleu indigo ; en brûlant dans l'air il s'oxyde et passe à l'état de magnésie.

Ce métal, quand il est pur et que sa surface est polie, se conserve assez bien dans l'air : il décompose l'eau à froid, mais avec lenteur.

Lorsqu'on distille du magnésium dans un courant d'hydrogène, si l'on enflamme le gaz qui sort de l'appareil, on obtient une flamme d'une beauté remarquable.

OXYDE DE MAGNÉSIUM, OU MAGNÉSIE CAUSTIQUE.

$MgO = 20{,}50$ ou $256{,}25$.

450. **Oxyde de magnésium, sa préparation et ses propriétés.** — L'oxyde de magnésium se rencontre dans la nature;

il est aussi le produit de la calcination de la *magnésie des pharmaciens.* On l'obtient encore en précipitant par la potasse un sel soluble de magnésie, ou en calcinant l'azotate de cette base.

La *magnésie* est plus ou moins volumineuse, selon la manière dont on la prépare. Par le premier procédé elle est toujours très-légère. Dans tous les cas, elle est blanche et infusible aux plus hautes températures, un peu soluble dans l'eau, et par conséquent un peu sapide. Suivant M. Bineau, elle ne se dissout dans l'eau que dans les proportions de $\frac{1 \text{ à } 2}{100000}$.

L'oxyde de magnésium peut se combiner avec une molécule d'eau et former un hydrate, que la nature seule sait faire cristalliser. On l'obtient à l'état amorphe lorsqu'on décompose par la potasse un sel magnésien dissous dans l'eau, ou bien lorsqu'on laisse la magnésie anhydre en contact, pendant longtemps, avec de l'eau.

L'hydrate amorphe de magnésie absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air, tandis que l'hydrate cristallisé (brucite) ne se carbonate pas.

La magnésie sert à dissiper les aigreurs d'estomac. Son importance, comme médicament, s'est accrue, depuis qu'on l'administre avec succès dans les cas d'empoisonnement par l'arsenic.

Elle renferme

Magnésium..............	60,97
Oxygène	39,03
	100,00

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

$MgCl = 48$ ou 600.

451. Préparation du chlorure de magnésium. — Si l'on traite la magnésie par l'acide hydrochlorique, il se forme de l'eau et du *chlorure de magnésium.*

$$MgO + HCl = HO + MgCl.$$

Par l'évaporation, on a le chlorure sous forme de cristaux hydratés ($MgCl + 5\,aq$). Cet hydrate ne perd son eau qu'en se décomposant en magnésie et en acide chlorhydrique. Si sa dissolution, concentrée jusqu'à ce que ses vapeurs commencent à être

acides, est versée rapidement dans une bassine d'argent qu'on agitera en tous sens, le chlorure hydraté se solidifie, et alors il peut être concassé et conservé comme de la potasse. (CASASECCA). Pour que le chlorure de magnésium devienne anhydre, il faut augmenter sa stabilité en le combinant avec l'hydrochlorate d'ammoniaque. Il se forme ainsi un chlorure double qui résiste à une température assez forte pour expulser l'eau : une chaleur plus élevée chasse alors l'hydrochlorate d'ammoniaque, et le chlorure de magnésium reste sous forme de belles lames blanches micacées.

La décomposition du chlorure de magnésium, par la concentration de la dissolution aqueuse du sel, est un fait qu'il ne faut pas oublier, premièrement, parce que les eaux mères des marais salants, contenant de grandes quantités de ce chlorure, pourraient devenir une source abondante d'acide hydrochlorique ; secondement, parce qu'on ne manquera pas, lorsqu'on distillera de l'eau naturelle, d'y ajouter un peu de chaux ou de potasse, pour que le produit de la distillation n'ait pas de réaction acide.

Il est rare qu'une eau naturelle ne renferme point du chlorure de magnésium. Lorsqu'on la distille, à mesure que son volume diminue, les parois de l'appareil distillatoire restent enduites des matières qu'elle tient en dissolution : le chlorure de magnésium qui en fait partie se décompose, et l'acide chlorhydrique, produit de la décomposition, passe dans l'eau qui distille et la rend acide. Si l'on a eu la précaution d'ajouter préalablement à l'eau un alcali quelconque, le chlorure de magnésium se décompose avant que la distillation commence, et l'acide chlorhydrique se fixe.

Le chlorure de magnésium renferme

Magnésium..............	26,04
Chlore..................	73,96
	100,00

SULFATE DE MAGNÉSIE.

$MgO,SO^3 + 7\ aq = 123,50$ ou $1543,75$.

451 *bis*. **Propriétés et applications du sulfate de magnésie.** — Nous avons déjà vu ailleurs quelle quantité de *sulfate de magnésie* l'on peut tirer de l'eau de la mer (394). Certaines eaux douces naturelles en renferment aussi des quantités notables:

telles sont celles d'Epsom en Angleterre, de Sedlitz et de Pullna en Bohême.

Ce sel est incolore ; il a une saveur amère et salée, 100 parties d'eau, à la température de 14°, en dissolvent 32,76 ; à 97°, la même quantité d'eau en dissout 72. Ainsi que le sulfate de soude, le sulfate de magnésie peut donner des dissolutions sursaturées (328).

Le sulfate de magnésie varie de forme cristalline et de degré d'hydratation, suivant la température à laquelle il cristallise. Celui du commerce, qui a cristallisé à la température ordinaire, est en petits prismes allongés et renferme 7 éq. d'eau, il n'en contiendrait que 6 s'il cristallisait à une température plus élevée, et 12 s'il cristallisait à 0°.

Lorsqu'on chauffe le sulfate de magnésie, il fond dans son eau de cristallisation, devient anhydre, subit plus tard la fusion ignée, et finit par se décomposer.

Il est employé comme laxatif.

M. Ramon de la Luna a proposé de faire servir, à la place de l'acide sulfurique, le sulfate de magnésie pour fabriquer l'acide chlorhydrique, le sulfate de soude, l'acide azotique et le chlore.

En chauffant au rouge un mélange intime de 2 équivalents de sulfate de magnésie cristallisé et d'un équivalent de chlorure de sodium, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste un mélange de magnésie et de sulfate de soude.

$$\underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{MgO,SO^3 + 7HO}_{\text{Sulfate de magnésie cristallisé.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{MgO}_{\text{Magnésie.}} + \underbrace{NaO,SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{6HO}_{\text{Eau.}}$$

Deux équivalents de sulfate de magnésie cristallisé chauffés au rouge avec un équivalent d'azotate de potasse ou de soude, donnent naissance à de l'acide azotique qui se dégage, à de la magnésie et à du sulfate alcalin, qui restent.

$$\underbrace{KO,AzO^5}_{\text{Azotate de potasse.}} + \underbrace{MgO,SO^3 + 7\,aq}_{\text{Sulfate de magnésie cristallisé.}} = \underbrace{KO,SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{MgO}_{\text{Magnésie.}} + \underbrace{AzO^5 + 7\,aq.}_{\text{Acide azotique et eau.}}$$

Deux équivalents de chlorure de sodium, autant de sulfate de magnésie sec, et un équivalent de bioxyde de manganèse mêlés intimement, et chauffés à une forte chaleur, donnent lieu à un

dégagement de chlore, et produisent en même temps du sulfate de soude, de la magnésie et du chlorure de manganèse.

$$\underbrace{2NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{2MgO,SO^3}_{\text{Sulfate de magnésie.}} + \underbrace{MnO^2}_{\text{Bioxyde de manganèse.}} = \underbrace{2NaO,SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{MnCl}_{\text{Chlorure de manganèse.}} + \underbrace{MgO}_{\text{Magnésie.}} + \underbrace{Cl}_{\text{Chlore.}}$$

Partout où le sulfate de magnésie serait à bas prix, les procédés proposés par M. Ramon de la Luna pourraient être appliqués avec de grands avantages.

452. **Provenance probable du sulfate de magnésie naturel.** — On s'est demandé d'où certaines eaux tirent cette grande quantité de sulfate de magnésie qu'elles tiennent en dissolution.

Il paraît que ce sel provient d'une réaction qui s'opère entre le sulfate de chaux des eaux, et le carbonate de magnésie naturel.

Une expérience facile à faire va donner un grand poids à cette opinion. Si l'on tasse du carbonate de magnésie dans une allonge, et si on le fait traverser lentement par une dissolution saturée de

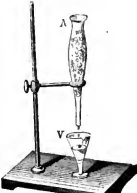


Fig. 157. — Expérience destinée à démontrer la formation naturelle du sulfate de magnésie.

A allonge où se trouve du carbonate de magnésie en poudre.
V verre où s'égoutte la dissolution de sulfate de chaux qui a traversé le carbonate de magnésie.

sulfate de chaux, on trouvera du sulfate de magnésie dans le liquide qui s'égouttera (*fig.* 157).

Le sulfate de magnésie cristallisé renferme :

Magnésie................	16,60
Acide sulfurique.........	32,38
Eau....................	51,02
	100,00

Dans le sulfate de magnésie anhydre on trouve :

Magnésie................	33,88
Acide sulfurique.........	66,12
	100,00

PHOSPHATES DE MAGNÉSIE.

Le *phosphate de magnésie* que l'on obtient par double décomposition, et qui a pour formule

$$(MgO)^2,HO,PhO^5 + 14\ aq$$

n'offre aucun intérêt par lui-même, si ce n'est qu'on le rencontre en petite quantité dans les os des animaux et dans les semences de diverses espèces de graminées. On ne le mentionne ici que pour avoir occasion de parler du phosphate ammoniaco-magnésien, qui joue un si grand rôle dans la nutrition des plantes. Il se forme spontanément dans l'urine lorsqu'elle se putréfie ; il est la base de plusieurs calculs urinaires et intestinaux : enfin, il représente la forme à laquelle on amène la magnésie pour la doser à l'état de pyrophosphate.

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

$$AzH^3,HO,(MgO)^2,PhO^5 + 12\ aq = 234 \text{ ou } 2925.$$

453. **Préparation et propriétés du phosphate ammoniaco-magnésien.** — On obtient le *phosphate ammoniaco-magnésien* en versant, dans une dissolution de sulfate de magnésie, du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque, ensuite du phosphate de soude ordinaire : il se dépose un précipité blanc grenu qui est un phosphate ordinaire dont les $\frac{2}{3}$ de la base sont formés par de la magnésie, et l'autre tiers par de l'ammoniaque. Ce sel est un peu soluble dans l'eau, il y est insoluble si elle contient des phosphates et des sulfates ; il est décomposable par la chaleur, perd son eau et son ammoniaque, et laisse un résidu de

pyrophosphate de magnésie, qui contient 36,60 p. 0/0 de cette base.

Ce sel est composé :

de Magnésie............	17,52
d'Ammoniaque..........	7,26
d'Acide phosphorique....	30,34
d'Eau..................	44,88
	100,00

La présence de ce sel dans l'urine humaine putréfiée explique les bons effets de ce liquide appliqué à la culture des céréales. Il est, pour ainsi dire, une des conditions de leur existence.

CARBONATES DE MAGNÉSIE.

On peut, par plusieurs moyens, préparer du carbonate de magnésie neutre, soit hydraté, soit anhydre, comme celui de la nature (*magnésite-giobertite*.)

Une dissolution de bicarbonate de magnésie abandonnée à elle-même, ou bien évaporée dans un courant de gaz acide carbonique laisse déposer, dans le premier cas, du carbonate neutre hydraté ; dans le second cas, du carbonate neutre anhydre : en sorte que, en variant la température, on peut obtenir :

1° $MgO,CO^2 + 3\ aq =$ { prismes hexaèdres, obtenus à la température ordinaire, inaltérables à l'air, et résistant à l'eau bouillante.

2° $MgO,CO^2 + 5\ aq =$ { cristaux non déterminés, obtenus à une basse température, efflorescents, et altérables par la chaleur.

3° MgO,CO^2 = { cristaux semblables à ceux de l'arragonite et inaltérables par la chaleur.

M. Sénarmont est même parvenu à obtenir le carbonate de magnésie par double décomposition. Mais pour nous, il s'agit moins du carbonate neutre de magnésie, que de cet autre composé dont on fait un usage si fréquent en médecine, et qui est connu sous les noms de *magnésie*, de *magnesia alba*, ou *hydrocarbonate de magnésie*.

MAGNESIA ALBA, OU HYDROCARBONATE DE MAGNÉSIE.

454. Préparation et propriétés de la magnesia alba des pharmaciens. — On prépare la *magnesia alba* en faisant bouillir une dissolution de sulfate de magnésie avec un léger excès de carbonate de potasse. Sa formule est $(MgO)^4,3CO^2 + 2\ aq.$ Il est

bon de remarquer que ce composé paraît varier dans son état d'hydratation suivant les circonstances de sa préparation. Nous adoptons deux équivalents pour l'eau, sans attacher à cette proportion aucune idée exclusive. On s'expliquerait difficilement une pareille composition, si l'on ignorait qu'il se dégage de l'acide carbonique pendant la préparation de ce sel ; circonstance qui permet de se rendre compte de l'excès de base. Cependant, si l'on opère à froid, il n'y a pas de dégagement d'acide carbonique, et néanmoins on obtient encore un sel basique [$(MgO)^5$, $4CO^2 + 10$ aq]. C'est que, dans ce cas, il se forme du bicarbonate de magnésie : aussi prépare-t-on toujours à chaud la *magnesia alba* ; autrement on en perdrait sous forme de bicarbonate soluble. En opérant à chaud, ce dernier sel ne peut pas se former, toute la magnésie se dépose, et une partie de l'acide carbonique se dégage.

Voici l'équation qui explique la formation de la magnésie des pharmaciens :

$$4MgO,SO^3 + 4KO,CO^2 + 2HO = \underbrace{[(MgO)^4,3CO^2 + 2HO]}_{\text{Magnesia alba.}} + CO^2 + 4KO,SO^3$$

On trouve ce produit dans le commerce sous forme de gros pains rectangulaires blancs et très-légers. Il happe à la langue et n'a pas de goût, bien qu'il soit un peu soluble. Par la calcination, il perd l'eau et l'acide carbonique, et devient *magnésie caustique* (oxyde de magnésium).

CARBONATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

$$CaO,CO^2 + MgO,CO^2 = 92,5 \text{ ou } 1156,25.$$

455. Carbonate de chaux et de magnésie, ou dolomie. — On trouve dans la nature des quantités considérables d'un double carbonate de chaux et de magnésie connu sous le nom de *dolomie*. Cette substance est probablement la source première de toute la magnésie des terres arables et des eaux. Sa formation a exercé longtemps la sagacité des géologues. Aujourd'hui le problème paraît résolu.

M. Sterry-Hunt a obtenu la dolomie artificielle en chauffant entre 140 et 200° un mélange de carbonate de chaux et de carbonate hydraté de magnésie, soit en présence de carbonate de soude, soit en présence de chlorure de calcium et de sel marin.

Une portion de carbonate de magnésie passe toujours à l'état de *magnésite*.

Les sels magnésiens, indépendamment de leur usage fréquent en médecine, sont intéressants à connaître à cause de leur présence dans les êtres vivants. Il est rare que la cendre d'une plante ne contienne pas de magnésie ; il est rare aussi de n'en pas rencontrer dans une eau naturelle : c'est pourquoi il importe de savoir par quelles réactions on peut reconnaître la présence de cet oxyde dans une dissolution donnée.

456. **Réactions des dissolutions magnésiennes.** — Une liqueur qui ne précipite ni par le carbonate d'ammoniaque ni par l'ammoniaque qu'autant qu'elle est neutre, renferme, à coup sûr, de la magnésie : on en aura la preuve en ajoutant à la liqueur neutre une certaine quantité d'un sel ammoniacal quelconque. Dans ce cas, malgré la neutralité du mélange, l'ammoniaque ou son carbonate n'y produiront plus de précipité.

L'absence d'action de la part de l'ammoniaque tient à la formation d'un sel double ammoniaco-magnésien.

Toutes les dissolutions magnésiennes qu'on aura rendues ammoniacales donneront un précipité cristallin grenu de phosphate ammoniaco-magnésien, si l'on y ajoute un peu de phosphate de soude.

456 *bis*. **Comparaison entre les composés magnésiens et les composés lithiques.** — En parlant du lithium nous avons dit que les composés de ce métal avaient plus de rapport avec ceux du magnésium qu'avec les composés alcalins, contrairement à l'opinion commune. C'est ce que nous allons démontrer.

Les deux chlorures de magnésium et de lithium en dissolution subissent, sous l'action de la chaleur, une décomposition partielle. Les chlorures alcalins sont stables.

Les dissolutions des sels lithiques et magnésiens ne donnent pas de précipité par le carbonate d'ammoniaque, ou par l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux.

Il n'existe ni alun ni bisulfate, soit de lithine, soit de magnésie. Les alcalis donnent des aluns.

Les carbonates alcalins ne sont pas décomposables par la chaleur, tandis que les carbonates de lithine et de magnésie sont réduits, à l'état caustique, par la calcination.

Les carbonates de lithine et de magnésie sont plus solubles

que les carbonates simples; c'est tout le contraire pour les carbonates alcalins.

Le phosphate de lithine est insoluble comme le sulfate de magnésie.

Ces deux bases salifiées présentent des réactions tellement semblables, que pour les séparer il faut employer les alcalis caustiques, qui précipitent seulement la magnésie.

ALUMINIUM.

Al = 13,75 ou 171,87.

456 *ter*. **Historique de la découverte de l'aluminium.** — En soumettant le chlorure d'aluminium à l'action du potassium, M. Wöhler obtint en 1827 l'aluminium métallique sous la forme d'une poudre grise qui, par le brunissoir, prenait l'éclat métallique parfait de l'étain. Environ vingt-sept ans plus tard, c'est-à-dire le 14 août 1854, M. H. Deville présenta à l'Académie des sciences un lingot d'aluminium, qui par ses propriétés physiques prit rang parmi les métaux les plus usuels et les plus utiles. L'aluminium de M. Deville avait été préparé soit en distillant du chlorure d'aluminium sur du sodium, soit en projetant du chlorure d'aluminium dans de la vapeur de sodium, soit enfin en décomposant le chlorure double d'aluminium et de sodium par la pile.

Ces résultats inattendus, en promettant un avenir à l'aluminium, attirèrent l'attention à la fois des chimistes et des industriels sur ce métal. Déjà le 30 mars 1855 le Dr Parcy présentait à la Société royale de Londres un échantillon d'aluminium, extrait de la *cryolithe*, minéral du Groënland, qui, par sa composition ($Al^2Fl^3,3NaFl$), peut être considéré comme un excellent minerai d'aluminium; et presque en même temps, on voyait à la grande exposition universelle de Paris un bon nombre de lingots d'aluminium préparés, sous d'augustes auspices, par M. H. Deville lui-même, au moyen d'un procédé essentiellement industriel, mais toujours fondé sur l'action réciproque du sodium et du chlorure d'aluminium.

En 1856 quelques fabriques étaient déjà connues en Europe, entre autres celle de la *barrière Blanche, à Paris*, où M. H. Deville, associé à MM. Rousseau frères et à M. Morin, acheva de perfectionner le procédé qui est pratiqué aujourd'hui à Nanterre

sur une grande échelle, et qui produit autant d'aluminium que les arts et l'industrie peuvent en demander.

En 1854, un kilogramme d'aluminium coûtait 3,000 fr. En 1857 il ne valait plus que 300 fr. Une si énorme différence serait difficile à expliquer, si l'on ignorait que, grâce aux efforts de M. H. Deville, le prix du sodium qui, en 1854, était de plus de 2,000 fr. le kilogramme, était descendu, trois ans plus tard, à 20 fr.; et que la fabrication de l'aluminium est devenue une des opérations les plus faciles, depuis que M. Deville a remplacé le chlorure simple de ce métal par le chlorure double d'aluminium et de sodium qui est aussi aisé à manier qu'à préparer.

457. **Préparation de l'aluminium par le procédé des laboratoires** (Deville). — Un mélange intime formé de 200 gr. de chlorure double d'aluminium et de sodium, et de 100 gr. de fluorure de calcium, est introduit par couches alternes avec 40 gr. de sodium dans un creuset bien sec, et par conséquent un peu chaud. On chauffe ce creuset dans un bon fourneau à réverbère surmonté d'un tuyau de la longueur d'un mètre; dès que la réaction a eu lieu, réaction qui se manifeste par un bruissement après 15 à 20 minutes de chauffe, on brasse le bain avec une baguette de fonte, on continue à chauffer encore pendant quelques minutes, et puis on coule sur une pelle de fer le liquide contenu dans le creuset. La masse est concassée et lavée par lévigation; l'aluminium reste sous la forme de grosse grenaille, qu'on fond dans un creuset, ayant soin d'écraser avec une baguette de fonte le métal fondu, afin de le réunir.

457 *bis*. **Préparation industrielle de l'aluminium** (Deville). — Par une ouverture pratiquée au milieu de la voûte d'un four à réverbère chauffé au rouge on introduit, à l'aide d'une pelle, un mélange formé de 35 kil. de chlorure double d'aluminium et de sodium, 7 kil. de sodium et 18 à 20 kil. de fluorure de calcium pulvérisé, ou de cryolithe, et puis on ferme l'ouverture avec une plaque de fonte. Presque immédiatement, un bruit sourd annonce la réaction entre le sodium et le double chlorure.

$$Al^2Cl^3,NaCl + 3Na = 4NaCl + 2Al.$$

Après une heure et demie de chauffe, on ouvre le trou de coulée, mais de manière seulement que la scorie liquide qui recouvre le métal s'écoule; ensuite on agrandit de plus en plus le trou jusqu'à ce que le métal sorte lui-même, et aille tomber,

à l'état liquide, dans des récipients convenablement disposés. Dès que la masse est refroidie, il est aisé, par des coups de marteau, de séparer le métal solidifié de la scorie qui le recouvre encore. Il ne reste plus qu'à fondre l'aluminium dans des creusets, à enlever, à l'aide d'une cuillère, la crasse qui se réunit à la surface de la masse fondue, et à couler le métal ainsi épuré dans des lingotières.

Les proportions indiquées plus haut fournissent moyennement 2^k,300 de métal au lieu de 3 comme la théorie l'indique.

458. **Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium.** (Deville.) — L'aluminium est un métal d'un très-beau blanc, légèrement bleuâtre lorsqu'il est poli; il est malléable et ductile; presque aussi tenace et aussi dur que l'argent, il conduit l'électricité 8 fois mieux que le fer, à diamètre égal des fils; il se refroidit moins facilement que les autres métaux à cause de sa grande capacité calorifique : son point de fusion est intermédiaire entre celui du zinc et celui de l'argent; il n'est pas sensiblement volatil. Sa densité est 2,56, c'est-à-dire à peu près celle de la porcelaine et du verre, circonstance qui, dans l'industrie, rend économique l'emploi de l'aluminium, puisqu'à volume égal sa résistance est la même que celle de l'argent. Il en résulte que ce dernier métal est avantageusement remplacé, dans le rapport de 1 à 4, en ce qui regarde les épaisseurs, par l'aluminium qu'on peut comparer au cristal pour la sonorité.

L'aluminium battu, ayant l'épaisseur d'une feuille d'or, brûle rapidement et avec éclat dans la flamme de l'esprit-de-vin, et s'oxyde dans l'eau bouillante en dégageant de l'hydrogène. (Wöhler).

L'air et l'hydrogène sulfuré n'ont aucune action sur l'aluminium, même à une température rouge : sous ce rapport, il est en parfaite conformité avec l'or; et comme il conserve un éclat inaltérable à l'air ordinaire, on peut dire qu'il surpasse l'argent, qui se ternit très-facilement, comme on le sait.

L'acide azotique faible ou concentré n'agit pas à froid sur l'aluminium; l'acide bouillant ne l'attaque que lentement; l'acide sulfurique étendu n'a pas non plus d'action sur lui, mais l'acide chlorhydrique le dissout très-énergiquement.

Les dissolutions aqueuses alcalines, et même l'ammoniaque, attaquent rapidement l'aluminium en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène, mais les alcalis fondus ne l'entament pas.

Tandis que le jus des fruits acides ne l'altère point, l'acide

acétique, surtout s'il est mêlé à du chlorure de sodium (sel et vinaigre) le dissout lentement, mais d'une manière sensible.

Enfin, l'aluminium peut être fondu dans le nitre (azotate de potasse) sans que cet agent puissant l'oxyde.

Ce métal ne s'allie pas au mercure, si tant est qu'il ne soit pas humecté d'une dissolution alcaline, car, dans ce cas, il se laisse mouiller immédiatement par le métal liquide qui forme alors un étamage brillant à sa surface. Cet amalgame, étant exposé à l'air, perd de suite son éclat, s'échauffe et se transforme en alumine et en mercure. L'eau le décompose avec dégagement d'hydrogène, et l'acide nitrique l'attaque avec violence. (Tissier.)

L'aluminium ne prend par la fusion que quelques traces de plomb : avec de petites quantités de cuivre, il donne des alliages très-durs, très-blancs, et un bronze d'un beau jaune d'or, malléable et beaucoup moins altérable que le bronze ordinaire, s'il n'entre dans l'alliage que pour 5 à 10 centièmes. Avec l'aluminium, on forme également des alliages d'étain, de zinc, d'argent, de fer, de platine, etc., etc.

On peut faire un plaqué très-solide d'aluminium sur le cuivre, comme des fils d'aluminium peuvent être dorés par l'action de la filière, aussi bien que par la galvanoplastie.

459. **Usages de l'aluminium.** — Toutes ces propriétés de l'aluminium disent assez que ce métal peut, dans quelques cas, remplacer l'argent, le cuivre, l'étain, le zinc, etc., etc., pour les usages domestiques et industriels. En attendant une diminution de prix, l'aluminium offre de grandes ressources à la bijouterie, à la marqueterie et à la coutellerie.

La facilité avec laquelle l'aluminium se laisse mouler, ciseler et estamper, lui permet de servir à la fabrication d'une multitude d'objets que recherche avec avidité une population riche et très-civilisée. Mais surtout à cause de sa légèreté et de son inaltérabilité à l'air, ce métal pourra remplacer le cuivre et l'acier dans la confection de certains instruments de chirurgie, de physique et de mathématiques, et notamment de ceux qui servent à la mer.

En somme, si les applications de l'aluminium sont restreintes aujourd'hui, elles ne manqueront pas de prendre de l'extension le jour où ce métal pourra être fabriqué dans de bonnes conditions d'économie.

Il ne faut pas oublier qu'avec 1 kilogramme d'aluminium, on fait le même objet pour lequel il est nécessaire d'employer 7^k,519

d'or, $4^k,081$ d'argent, $3^k,429$ de cuivre, $2^k,847$ d'étain, $2^k,679$ de zinc.

ALUMINE OU OXYDE D'ALUMINIUM.

$Al^2O^3 = 51,50$ ou $643,75$.

Le *corindon hyalin* est de l'*alumine pure*, aussi bien que certaines pierres précieuses, telles que le *rubis oriental* et le *saphir*, à cela près que celles-ci renferment des traces d'oxydes métalliques auxquels elles doivent leur couleur.

La forme cristalline de ces minéraux appartient au système rhomboédrique ; leur densité est presque 4 fois plus grande que celle de l'eau. L'*émeri* employé au polissage des pierres précieuses et des glaces n'est autre chose que du corindon opaque. On trouve aussi de l'alumine naturelle hydratée : le *gibsite*, le *diaspore*, l'*hydrargylithe* en sont des exemples. Aucune de ces différentes variétés d'alumine ne sert dans les laboratoires : les unes, parce que, ayant trop de cohésion, elles ne se laissent pas facilement attaquer par les acides ; les autres, parce que leur prix est trop élevé.

460. **Préparation et propriétés de l'alumine.** — Les chimistes préparent l'alumine en précipitant une dissolution d'alun (sulfate double d'alumine et de potasse) par un excès de carbonate d'ammoniaque. Il se forme un dépôt gélatineux qui doit être bien lavé à l'eau bouillante, puis desséché et calciné. Ainsi préparée, l'alumine est anhydre, et sa composition est représentée par la formule Al^2O^3. On lui a assigné cette formule à cause de son isomorphisme avec certains oxydes qui en ont une semblable, autrement il n'y aurait pas de raison pour ne pas écrire l'alumine comme on écrit la potasse, la soude, etc., etc. Cela serait d'autant plus naturel que, jusqu'à présent, on ne connaît à l'aluminium qu'un seul oxyde.

Voilà un exemple des services que peut rendre aux chimistes la notion de l'isomorphisme.

L'alumine artificielle est amorphe. Cependant, lorsque cet oxyde se dépose d'une dissolution ammoniacale abandonnée à elle-même pendant longtemps dans un flacon fermé, il prend la forme de petits cristaux microscopiques.

(Malaguti et Durocher.)

La solubilité de l'alumine dans l'ammoniaque est très-faible, tandis qu'elle est très-grande dans les dissolutions de potasse et

de soude : aussi ne se sert-on jamais de ces derniers agents pour séparer l'alumine de ses combinaisons.

L'ammoniaque elle-même se prêterait mal au dosage exact de l'alumine, si les dissolutions n'étaient pas très-acides ou si elles ne contenaient pas beaucoup d'hydrochlorate d'ammoniaque.

Le meilleur réactif pour doser l'alumine est le carbonate, ou l'hydrosulfate d'ammoniaque.

L'expérience de cours la plus péremptoire pour montrer combien l'ammoniaque précipite incomplétement l'alumine de ses dissolutions neutres, consiste à verser de l'ammoniaque dans une dissolution d'alun à $\frac{1}{100}$: le liquide ne se troublera nullement; il s'y formera un dépôt au contraire si, au lieu d'ammoniaque, on verse dans la dissolution ou du carbonate, ou de l'hydrosulfate d'ammoniaque.

L'alumine étant soluble dans les alcalis, on l'a considérée comme un *oxyde indifférent;* en effet, on connaît des aluminates comme on connaît des sels à base d'alumine. Elle peut donc jouer le rôle tantôt de base, tantôt d'acide.

Le plus remarquable des aluminates terreux est celui de baryte à cause de sa solubilité. Si l'on verse de l'eau de baryte dans une dissolution d'aluminate de potasse ou de soude, la masse ne se trouble pas, tandis qu'elle donne un dépôt si l'on y verse de l'eau de chaux, l'aluminate de cette base étant insoluble. Cette propriété de l'aluminate de baryte peut être utilisée pour la préparation des sels aluminiques à un très-grand état de pureté. Si en effet on verse dans une dissolution d'aluminate de baryte, la quantité atomiquement nécessaire d'acide sulfurique pour précipiter toute la baryte, on précipite en même temps toute l'alumine. Le dépôt mélangé, étant traité par un acide pur, donnera un *sel pur d'alumine.*

On obtient facilement l'aluminate de baryte en faisant passer en excès un courant de vapeur d'eau à travers un mélange de sulfate de baryte, d'alumine ferrugineuse de Provence et de charbon. La fritte traitée par l'eau bouillante donne une solution limpide d'aluminate de baryte. (GAUDIN.)

L'alumine est inaltérable par la chaleur et ne fond qu'au chalumeau oxy-hydrogène. C'est par ce moyen que M. Gaudin est parvenu à faire des rubis artificiels qui ne diffèrent des rubis naturels que par leur opacité. Il est probable que cette différence disparaîtrait si l'on pouvait les refroidir lentement.

Lorsque l'alumine sort d'une combinaison par voie humide,

elle semble être toujours hydratée, ou du moins elle n'abandonne complétement son eau que par suite d'une très-forte calcination : une fois calcinée, elle ne s'hydrate plus et n'est plus soluble dans les alcalis ni dans les acides.

L'alumine artificielle est principalement employée comme mordant, pour la fabrication des laques et du bleu-cobalt.

461. **Alumine allotropique.** — M. Walter Crum, en exposant en vase clos à la température de 100°, pendant 240 heures, une dissolution aqueuse de biacétate d'alumine, est parvenu à obtenir un dédoublement complet du sel : en effet, la liqueur ayant été soumise ensuite à l'ébullition dans un vase ouvert, tout l'acide acétique s'est évaporé et l'alumine allotropique est restée dissoute dans la proportion de $\frac{1}{400}$.

L'alumine allotropique ne possède pas d'affinités basiques, et sa dissolution est coagulée par des traces d'acide sulfurique, ou d'un alcali. Le coagulum se dissout dans les alcalis bouillants en passant à l'état d'alumine normale. On peut isoler l'alumine allotropique par une évaporation lente au bain-marie, et alors elle est hydratée. Sa propriété la plus remarquable est de ne pas pouvoir jouer le *rôle de mordant.*

De son côté, M. Péan de Saint-Gilles, après avoir maintenu en ébullition dans l'eau, pendant 24 heures, de l'alumine gélatineuse normale précipitée d'un sel aluminique, a reconnu qu'elle était devenue insoluble dans les alcalis et dans les acides, précisément comme l'alumine fortement calcinée, quoiqu'elle contînt 26,1 p. 0/0 d'eau, et qu'elle fût par conséquent bihydratée ($AlO^3 + 2aq$) comme l'alumine de M. Walter Crum.

Il y a donc : 1° L'alumine normale hydratée, soluble dans les acides et dans les alcalis ; par l'ébullition, elle reste hydratée, mais elle perd sa solubilité : par la calcination, elle perd sa solubilité dans les acides et les alcalis, et devient anhydre.

2° L'alumine allotropique bihydratée, soluble dans 400 fois son poids d'eau, est insoluble dans les acides et les alcalis.

461 *bis.* **Alumine soluble par dialyse.** — Il existe un état particulier et très-instable de l'alumine sous lequel elle est soluble dans l'eau sans être pour cela de l'alumine allotropique de Walter Crum. C'est M. Graham qui a fait cette observation en étudiant la diffusion moléculaire. Pour bien en comprendre la portée, il faut connaître ce que l'auteur entend par *diffusion moléculaire* et par *dialyse.*

Quand on dépose au fond d'un vase cylindrique une dissolution

de plusieurs sels, et qu'on la recouvre ensuite avec de l'eau, qui, en vertu de sa moindre densité, ne doit pas se mêler, on observe que chaque sel se répand dans la masse liquide en des proportions différentes dans des temps égaux. En supposant, par exemple, que le mélange salin renferme du chlorure de sodium et du chlorure de potassium, le rapport de diffusion de ces deux sels sera : : 1 : 0,841. En répétant l'expérience avec une dissolution renfermant un sel et de la gélatine, ou de la gomme, ou de l'amidon, etc., il arrivera que le sel se répandra dans l'eau avec une plus grande rapidité que l'autre substance qui l'accompagne. Cette propriété de se répandre dans les milieux liquides, est appelée, par M. Graham, *diffusion moléculaire*, très-prononcée chez les corps solubles cristallisables, et très-faible chez les corps incristallisables, tels que la silice, l'alumine, les sesquioxydes de fer et de chrome (en tant qu'ils existent à l'état soluble), l'amidon, la dextrine, les gommes, le caramel, le tannin, l'albumine, la gélatine, les matières extractives végétales et animales. Toutes ces substances se distinguent non-seulement par la lenteur de leur diffusion, mais encore par l'apparence gélatineuse de leurs hydrates, par leur peu de permanence à l'état soluble, et par une sorte d'indifférence aux réactions chimiques ordinaires. M. Graham les désigne par le nom générique de *colloïdes*, et, par opposition, les substances cristallisables et diffusibles, il les appelle des *cristalloïdes*.

L'expérience ayant montré à M. Graham que la diffusion des cristalloïdes s'effectue dans un milieu liquide aussi bien que dans un milieu colloïdal, tandis que ce dernier est imperméable aux colloïdes, il a conclu qu'un diaphragme colloïdal pouvait servir de moyen analytique, pour séparer certaines substances cristallisables d'autres substances qui ne le sont pas. La confirmation de cette idée, il l'a trouvée dans l'expérience suivante. Une feuille de papier à lettre de fabrication française, très-mince et bien collé, ne présentant aucune porosité fut préalablement humecté, puis posé sur la surface d'un petit bassin de diamètre moindre que la largeur de la feuille, et rempli d'eau. Le papier avait été déprimé en son centre et formait une sorte de godet. On versa dans cette cavité une solution mélangée de sucre de canne et de gomme arabique contenant 5 p. 0/0 de chacune de ces deux substances. Après 24 heures, la presque totalité du sucre avait passé dans l'eau en traversant le papier, sans être accompagné de la moindre trace de gomme.

Ainsi, la faible couche d'amidon gélatineux interposée dans le tissu du papier employé n'avait présenté aucun obstacle au passage du *cristalloïde sucre*, mais avait arrêté le *colloïde gomme*.

C'est cette méthode de séparation par diffusion au travers d'un diaphragme de matière gélatineuse que M. Graham désigne par le mot *dialyse*, tandis que le diaphragme, il l'appelle *dialyseur*.

Le dialyseur employé par M. Graham, est une espèce de tamis dont la toile est remplacée par du *parchemin végétal* ou papier parchemin; c'est un papier sans colle, altéré par une courte immersion dans l'acide sulfurique, ou dans le chlorure de zinc, et recouvert d'une couche d'albumine qu'on fait coaguler sur place par la chaleur [1]. (Voir *Annales de chimie et de physique*, t. LXV, p. 129, 3e série.)

Voici comment M. Graham prépare l'alumine colloïdale. Il dissout dans le chlorure d'aluminium un excès d'alumine hydratée, et puis il dépose une couche de 10 millimètres d'épaisseur de ce liquide dans le dialyseur reposant sur l'eau pure : après un certain temps (20 à 25 jours), tout l'acide chlorhydrique est passé dans l'eau, et le dialyseur renferme une dissolution aqueuse d'alumine. Mais cette dissolution est très-instable ; aussi est-elle coagulée par des traces de presque tous les sels, les acides et les colloïdes. Sous cette forme, elle continue à être un mordant, ce qui la distingue de l'alumine allotropique; une goutte de dissolution aluminique placée sur un papier rouge de tournesol, se coagule, et forme tout autour d'elle un anneau bleuâtre décelant une action faiblement alcaline. Quand la dissolution n'en renferme pas plus d'un demi pour cent, elle peut bouillir sans se coaguler, mais se prend instantanément si on la concentre de moitié. Elle n'est précipitée ni par l'alcool ni par le sucre; cependant, quelque diluée qu'elle soit, elle ne peut jamais être conservée au delà de quelques jours.

La grande instabilité de l'alumine soluble, sa tendance à reprendre l'état gélatineux, justifient les idées de M. Graham sur la nature de l'état colloïdal : cet état, dit-il, *est plutôt une période dynamique de la matière, l'état cristallin en étant l'état statique*.

[1] D'après les expériences recentes de M. Guignet, le dialyseur de M. Graham peut être remplacé par de la terre de pipe peu cuite, qui a l'avantage d'être inattaquable, tandis que le papier-parchemin l'est par plusieurs liquides.

CHLORURE D'ALUMINIUM.

$Al^2Cl^3 = 134$ ou 1675.

462. **Propriétés et préparation du chlorure d'aluminium.** — Le chlorure d'aluminium est en lames cristallines incolores et quelque peu transparentes. Suivant M. Wöhler, il peut cristalliser en prismes hexagonaux qui semblent appartenir au système rhombique ; il est très-fusible et il se volatilise à une température peu supérieure à 100° ; il est très-déliquescent, très-

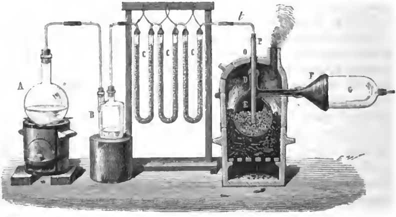


Fig. 157. — Appareil pour la préparation du chlorure d'aluminium.

A grand ballon d'où se dégage du chlore.
B flacon laveur.
C, C tubes dessiccateurs de plusieurs mètres de développement, et communiquant les uns avec les autres.
t tube abducteur du chlore sec qui s'engage dans la tubulure PD et arrive presque au fond de la cornue.
PD tubulure de la cornue E. Elle doit dépasser de quelques centimètres le dôme du fourneau qui à cet effet porte une ouverture particulière.
E cornue de grès non vernie intérieurement, et portant une longue tubulure qui se prolonge jusqu'à quelques centimètres du fond de la cornue.
F entonnoir de grès ou de porcelaine maintenu adhérent au col de la cornue au moyen d'un peu d'amiante d'abord, et puis d'un lut formé de bouse de vache et de terre à poêle.
G cloche à douille lutée à l'ouverture de l'entonnoir.
O dôme du fourneau. Il a deux ouvertures dont une sert de cheminée.

soluble dans l'eau qu'il chauffe beaucoup, et répand des fumées suffocantes lorsqu'il est exposé à l'air.

On le prépare en faisant arriver du chlore parfaitement sec

dans une cornue où se trouve un mélange intime d'alumine et de charbon chauffé au rouge sombre.

Pour faire ce mélange, on prend 100 parties d'alumine pure provenant de la calcination de l'alun ammoniacal, et 40 parties de charbon; on les pulvérise ensemble et on les réduit, au moyen d'huile, en une pâte assez consistante qu'on chauffe au rouge vif dans un creuset, et qui, calcinée et refroidie, est découpée en petits morceaux, que l'on met dans la cornue où doit arriver le chlore sec.

La fig. 157 représente l'appareil imaginé par M. Deville et tel qu'il peut être employé dans les laboratoires.

Pendant les premiers moments, il s'échappe par le col de la cornue des quantités considérables d'eau provenant du charbon alumineux, qui est très-hygrométrique. On n'adapte l'entonnoir-récipient que du moment où commence à arriver le chlorure d'aluminium reconnaissable par les fumées qu'il répand.

Si l'on introduisait dans la cornue un peu plus d'un équivalent de chlorure de sodium pour un équivalent d'alumine, on obtiendrait, avec la plus grande facilité, le chlorure double d'aluminium et de sodium ($Al^2Cl^3,NaCl$) qui aujourd'hui sert exclusivement à la préparation de l'aluminium.

La promptitude avec laquelle le chlorure de sodium absorbe le chlorure d'aluminium; la fusibilité et la distillation du double chlorure à une température de 180° à 200°, et son figement rapide au-dessous de cette température, permettent de remplacer l'entonnoir et sa cloche par un récipient ordinaire (un matras tubulé, par exemple), et l'opération devient alors des plus simples et des plus aisées.

FLUORURE D'ALUMINIUM.

$Al^2Fl^3 = 84,5$ ou $1056,25$.

463. Préparation et propriétés du fluorure d'aluminium. (Deville.) — On arrose avec un excès d'acide hydrofluorique de l'alumine calcinée provenant de l'alun ammoniacal pur. L'alumine s'échauffe beaucoup et ne change pas d'aspect. On sèche la matière et on l'introduit dans un tube de charbon métallique protégé contre l'action du feu par une enveloppe de terre réfractaire, enduite à l'intérieur de terre à creuset. On chauffe au blanc l'appareil, après y avoir fait passer un courant

d'hydrogène, qu'on maintient pendant l'opération pour faciliter la volatilisation du fluorure d'aluminium. Quand le tube est froid, on peut en retirer des cristaux très-beaux et très-volumineux en cubes et en trémies.

Les bouchons qui doivent fermer ces tubes sont également en charbon métallique, et ils sont percés d'un trou pour laisser passer un tube de verre. On les lute avec un peu de terre à poêle délayée et mélangée de bouse de vache.

Le fluorure d'aluminium n'est volatil qu'au rouge blanc: il est insoluble dans l'eau et inattaquable par tous les acides, même par l'acide sulfurique bouillant. Une dissolution chaude de potasse n'a pas d'action sensible sur cette matière que le carbonate de soude fondu peut seul dissoudre.

Nous aurions passé sous silence cette substance, quoiqu'elle soit un des plus beaux produits de la chimie, si, dans ces derniers temps, elle n'avait servi à MM. Deville et Caron à établir un procédé général pour préparer des espèces chimiques et minéralogiques en tout pareilles à celles de la nature.

464. Procédé de MM. H. Deville et Caron pour obtenir des espèces chimiques pareilles à celles de la nature, au moyen du fluorure d'aluminium. — Presque tous les fluorures métalliques étant volatils, il est facile de faire agir leurs vapeurs sur des substances oxygénées fixes ou volatiles, provoquer un échange d'éléments entre les corps agissants, et produire des espèces cristallisées pareilles à celles de la nature, qui, dans les entrailles de la terre, se sont formées probablement par suite de réactions analogues.

Dès que l'on connaîtra le procédé particulier par lequel MM. H. Deville et Caron ont obtenu le *corindon*, on aura une idée exacte de la méthode générale qui peut guider dans la préparation d'une multitude d'autres espèces.

On introduit dans un creuset de charbon du fluorure d'aluminium au-dessus duquel on assujettit une petite coupelle de charbon remplie d'*acide borique*. Le creuset, muni de son couvercle et convenablement protégé contre l'action de l'air par un autre creuset en terre réfractaire, est chauffé au blanc pendant une heure environ. La vapeur de fluorure d'aluminium et celle d'acide borique se rencontrant dans l'espace libre qui existe entre eux, se décomposent mutuellement en donnant du *corindon* en beaux cristaux et du fluorure de bore.

En faisant subir à cette expérience des modifications suivant

les circonstances, MM. H. Deville et Caron ont obtenu le *rubis*, le *saphir bleu*, le *corindon vert*, le *zircone*, le *cymophane*, la *gahnite*, la *staurotide*, etc., etc.

ALUN OU SULFATE D'ALUMINE ET DE POTASSE.

$KO,SO^3,Al^2O^3,3SO^3 + 24\,aq = 474{,}64$ ou 5933.

465. **Préparation industrielle de l'alun.** — Dans quelques localités de la Hongrie et de l'Italie, à Muszag, à Bereghszasz, à la Tolfa, on trouve un minéral connu sous le nom d'*alunite*, d'où l'on peut tirer de l'alun. En effet, d'après M. Cordier, l'alunite se compose :

de 1 éq. : sulfate de potasse,
de 1 éq. : sulfate d'alumine,
de $2\frac{1}{4}$ éq. : alumine hydratée.

Or, l'alun étant composé lui-même d'équivalents égaux de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine, on conçoit qu'en grillant l'alunite on détruise l'affinité qui lie ses principes constitutifs, et qu'ensuite, par l'action de l'eau, on puisse enlever ceux qui y sont solubles : or, il n'y a, dans ce dernier cas, que les principes qui, réunis, forment de l'alun.

Dans les environs de Naples, à Pouzzole (Pozzuolo), on trouve une pierre qui renferme même de l'alun tout fabriqué, que l'on peut isoler par un simple lavage à chaud.

L'acide sulfurique provenant de la décomposition des pyrites, par son action sur les feldspaths, doit contribuer à la formation de l'alun naturel. Mais ce travail de la nature ne saurait s'opérer partout de la même manière, notamment à Pouzzole, où l'on ne rencontre pas de pyrites. Il est très-probable qu'ici l'acide provient de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

L'alun que l'on prépare au moyen de l'*alunite*, et que l'on appelle *alun de Rome*, a la forme cubique, tandis que l'alun préparé par d'autres procédés est octaédrique. Nous allons voir bientôt quelle est la cause de cette différence, et comment on peut obtenir à volonté ces deux formes.

L'alun se fabrique, dans presque toute l'Europe, en combinant un sel de potasse (sulfate ou hydrochlorate) avec le sulfate d'alumine artificiel.

A Paris, on se procure ce dernier sel en chauffant ensemble

l'argile de Vanves et de l'acide sulfurique. Les argiles sont composées principalement de silice et d'alumine : elles renferment, en outre, de l'eau et de l'oxyde de fer. Par une calcination convenablement ménagée, on rend l'argile facilement attaquable, et en même temps on suroxyde le fer, qui plus tard pourra être séparé sans peine. Le produit de l'action de l'acide sulfurique est évaporé dans des chaudières de plomb (bastringues), jusqu'à ce que, par le refroidissement, il se prenne en masse.

Dans quelques localités de la France, en Allemagne et en Angleterre, on extrait le sulfate d'alumine des schistes alumineux, ou ardoisiers, ou d'autres minéraux du même genre, contenant des pyrites de fer et des matières charbonneuses, ou bitumineuses.

Les schistes sont des matières minérales argileuses et contenant par conséquent de l'alumine.

Les pyrites de fer sont formées de soufre et de fer : leur composition est représentée le plus souvent par FeS^2.

Si l'on calcine à l'air un mélange de schistes et de pyrites de fer, les schistes se désagrégent et leur principe argileux se modifie de telle sorte qu'il devient beaucoup plus attaquable par les acides ; les pyrites se combinent, de leur côté, avec l'oxygène atmosphérique : le fer s'oxyde et le soufre se convertit en acide sulfurique ; toute la portion de cet acide qui ne se combine pas avec le fer oxydé, porte son action sur l'alumine du schiste, et il en résulte du sulfate d'alumine.

D'après cette théorie, il se forme simultanément deux sulfates : l'un d'alumine, l'autre de fer ; mais ce dernier, grâce à l'action prolongée de l'air, passe à l'état de sulfate de sesquioxyde ; dans ces circonstances, ce sel est décomposé par l'alumine, et en définitive on obtient beaucoup moins de sulfate de fer que la théorie ne l'indique.

Voici comment on opère :

Pour certaines sortes de schistes facilement altérables, on se contente de les mettre en tas en plein air et de les humecter de temps en temps : ils s'échauffent spontanément, s'affaissent par degrés, et se transforment en une masse pulvérulente propre à être lessivée.

Pour d'autres sortes de schistes pauvres en principes bitumineux, on les stratifie avec de la houille menue, du bois, des fagots ou des branchages, de manière à en former des monceaux

très-étendus en surface, ayant 1 mètre à $1^m,50$ de hauteur. On met le feu au centre de chaque tas, et on conduit la combustion en ouvrant çà et là des évents. Les cendres qui en proviennent sont lessivées ; les lessives sont concentrées par évaporation jusqu'à ce qu'elles cristallisent. Les eaux mères contiennent le sulfate d'alumine. Si l'on ajoute à ces dernières du sulfate de potasse, ou du chlorure de potassium, on obtient l'*alun*, qui n'a plus qu'à subir une nouvelle cristallisation pour devenir pur.

Préparé de cette manière, l'alun est en octaèdres transparents ; fabriqué avec l'alunite, il est cubique. Bien que ce dernier ne diffère pas notablement de l'autre, sous le rapport de la composition, néanmoins il est préféré par les consommateurs parce qu'ils lui reconnaissent plus de pureté.

Quelle est la cause de cette pureté, et comment peut-on amener au même état l'alun octaédrique ?

Ne perdons pas de vue que l'alunite renferme de l'hydrate d'alumine, car l'alun qu'on en retire se forme en présence de cette base libre. Si l'on suppose que dans la dissolution il se trouve du peroxyde de fer, évidemment l'alumine, base moins faible, le précipitera ; en sorte que l'alun préparé au moyen de l'alunite ne pourra jamais être ferrugineux.

C'est ainsi que l'on peut expliquer la pureté de l'alun cubique. Voyons maintenant de quelle manière on peut donner la même forme et la même pureté à l'alun octaédrique, qui contient ordinairement un peu de fer.

On a observé que lorsqu'on chauffe une dissolution d'alun cubique à 50°, il se dépose une faible quantité de sous-sulfate d'alumine ; si, après avoir séparé ce dépôt, on fait cristalliser la dissolution, on n'obtient plus que de l'alun octaédrique. D'un autre côté, si l'on dissout à froid de l'alun cubique et que, sans dépasser la température de 40°, on le fasse cristalliser de nouveau, il se prend encore en cubes sans qu'on remarque aucune séparation de sous-sulfate d'alumine. Enfin si, après avoir dissous l'alun cubique à la température de 100°, on le fait cristalliser sans séparer le dépôt qui se sera opéré tout d'abord, ce dernier disparaîtra et l'alun reprendra la forme cubique.

Tous ces faits démontrent que l'alun cubique ne diffère de l'alun octaédrique que parce qu'il renferme un peu de sous-sulfate d'alumine.

On pourra donc rendre cubique l'alun octaédrique de la manière suivante : on verse une faible quantité de carbonate de potasse dans une dissolution d'alun ordinaire saturée à 45° ; il se précipitera du sous-sulfate d'alumine, qu'une légère agitation fera disparaître. Si on laisse refroidir la liqueur, l'alun cristallisera en cubes opaques, et il sera aussi pur que celui que l'on prépare au moyen de l'alunite.

Ce qui précède prouve que la composition des deux variétés d'alun ne peut pas être identique, puisque l'une d'elles renferme un peu de sous-sulfate d'alumine. Mais Lowel, ayant étudié cette question en 1853, parvint à obtenir de l'alun cubique transparent, sans trace de sous-sulfate, et composé exactement comme l'alun octaédrique ; d'où il conclut que la formation de la variété cubique était due à une *action de présence* exercée par de l'alun basique sur le milieu où cristallisait l'alun.

Cette esquisse rapide de la fabrique de l'alun ne présente que les points principaux que nous allons résumer.

Quand on ne trouve pas l'alun tout fabriqué dans la nature, on le prépare soit en lessivant l'alunite calcinée, soit en mêlant du chlorure de potassium avec du sulfate d'alumine. On obtient ce dernier sel en traitant directement, par l'acide sulfurique, les argiles calcinées, ou bien encore en décomposant, par voie ignée et à l'air, les schistes alumineux et pyriteux. L'alun tiré de l'alunite est cubique parce qu'il a cristallisé en présence d'un peu de sous-sulfate d'alumine. L'alun préparé artificiellement est octaédrique, parce qu'en cristallisant il ne se trouvait pas en contact avec du sous-sulfate d'alumine ; mais en réalisant cette dernière condition, il cristalliserait, lui aussi, avec la forme cubique.

466. Propriétés de l'alun. — L'alun a un goût d'abord sucré, ensuite styptique et amer ; il se dissout dans 18,4 parties d'eau froide et dans 0,75 d'eau bouillante : ainsi que le sulfate de soude, l'alun peut donner des dissolutions sursaturées douées des propriétés générales que nous avons examinées ailleurs (328). L'alun, renfermant beaucoup d'eau d'hydratation, subit la fusion aqueuse lorsqu'on le chauffe : refroidi dans cet état, il prend l'aspect vitreux et porte alors le nom d'*alun de roche ;* chauffé davantage, il perd successivement toute son eau, se boursoufle, augmente considérablement de volume et devient anhydre : on l'appelle alors *alun calciné.* Enfin, si la température est très-élevée, il se décompose sans subir de fusion ignée.

La formule de l'alun laisse entrevoir de quelle manière la chaleur agira sur ce sel. L'eau se dégagera tout d'abord, et des deux sulfates qui resteront, celui d'alumine sera le seul qui se décomposera; de sorte que l'alun calciné ne sera qu'un mélange d'alumine et de sulfate de potasse. Il faut remarquer cependant que si l'on calcinait l'alun à une température extrêmement élevée, l'alumine réagirait sur le sulfate alcalin, chasserait l'acide et il se formerait de l'*aluminate de potasse.*

L'alun renferme :

Sulfate de potasse...... .	18,35
Sulfate d'alumine..... ..	36,07
Eau	45,58
	100,00

467. **Isomorphisme des aluns.** — Abstraction faite de ses applications, l'alun est un sel important au point de vue exclusivement chimique. Il est le type d'une nombreuse série de composés isomorphes, désignée sous le nom de *série* ou *groupe des aluns.*

Supposons qu'on remplace la potasse par une molécule de soude ou par une molécule d'ammoniaque basique (AzH^3,HO), il en résultera l'alun sodique ou l'alun ammoniacal; si, à la place de l'alumine, on met l'oxyde de chrome (Cr^2O^3), ou de manganèse (Mn^2O^3), ou de fer (Fe^2O^3), on aura autant de nouveaux aluns, qui appartiendront au même système cristallin, auront le même degré d'hydratation, et seront tous isomorphes entre eux; de telle sorte que le mot *alun*, tout en désignant, dans le langage vulgaire, le corps spécial dont nous nous occupons, a pour nous une signification générique, et réveille l'idée d'une combinaison de deux sulfates, dont l'un à base MO, et l'autre à base M^2O^3, plus 24 molécules d'eau; et quelle que soit la nature de ces bases, le chimiste verra toujours dans les aluns des corps isomorphes appartenant au premier système cristallin, et renfermant deux sulfates, dont l'un peut être considéré comme jouant le rôle de base à l'égard de l'autre.

468. **Applications de l'alun.** — On emploie l'alun dans la teinture et dans l'impression des tissus. On s'en sert dans la proportion de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{4}$ de millième pour la clarification des eaux limoneuses. Ajouté à l'eau de mer, il prévient en partie l'altération des matières organiques qu'elle renferme, et l'odeur désagréable qu'elle développe quand on la distille. C'est surtout

au collage des papiers, à la clarification des suifs, au durcissement du plâtre, au scellement des pièces rapportées dans les pierres meulières employées à la mouture du blé qu'on fait servir l'alun ; enfin, les médecins le considèrent comme un astringent, et même comme un caustique lorsqu'il est anhydre.

469. **Caractères des sels aluminiques.** — Les dissolutions salines aluminiques sont reconnaissables par leur goût styptique et astringent, par leur réaction constamment acide, et parce qu'elles donnent lieu à un dépôt de cristaux d'alun lorsqu'on les mêle à une dissolution de sulfate de potasse : au surplus, le précipité qu'elles donnent par l'action des alcalis fixes est soluble dans un excès de précipitant, et, calciné avec l'oxyde de cobalt, il prend une couleur bleue magnifique.

Les dissolutions aluminiques donnent par l'ammoniaque un précipité incolore, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif : le carbonate d'ammoniaque donne un dépôt non gélatineux, presque pulvérulent, en même temps qu'il dégage de l'acide carbonique. L'hydrosulfate d'ammoniaque précipite en blanc les sels aluminiques purs, et dégage de l'hydrogène sulfuré : une dissolution d'acide sulfhydrique n'a aucune action sur les dissolutions d'alumine.

RÉSUMÉ.

449. Le *magnésium* a été découvert par M. Bussy ; on le prépare en fondant dans un creuset un mélange de chlorure de magnésium, de chlorure de sodium, de fluorure de calcium et de sodium métallique. Le magnésium bruni a un éclat argentin, fond vers 500° se volatilise à la chaleur blanche, brûle avec éclat, et décompose l'eau à froid.

450. On obtient l'*oxyde de magnésium* (MgO), ou la magnésie caustique, en calcinant la *magnésie des pharmaciens*, qui est dissoute par l'eau dans la proportion de $\frac{1 \text{ à } 2}{100,000}$. Elle sert à combattre les empoisonnements par l'arsenic.

451. En traitant la magnésie ou son carbonate par de l'acide chlorhydrique, et en ajoutant à la masse liquide beaucoup de sel ammoniac, on obtient par l'évaporation et la calcination le *chlorure de magnésium anhydre* (Mg Cl). La dissolution aqueuse de ce chlorure ne peut être concentrée par l'évaporation sans qu'elle laisse échapper de l'acide chlorhydrique : ce qui explique pourquoi les eaux naturelles qui renferment du chlorure de magnésium, distillées sans précaution, donnent un produit acide.

451 *bis*-**452.** On tire le *sulfate de magnésie* ($MgO,SO^3 + 7aq$) de certaines eaux naturelles, où il est introduit probablement par suite de l'action des eaux séléniteuses sur les roches dolomitiques. Il varie de

forme et de degré d'hydratation suivant la température à laquelle il cristallise. Il est employé en médecine comme laxatif, et il a été proposé comme pouvant remplacer l'acide sulfurique pour préparer l'acide chlorhydrique, le sulfate de soude, le chlore et l'acide azotique.

453. En versant du phosphate de soude dans une dissolution d'un sel magnésien où se trouvent déjà de l'ammoniaque et de l'hydrochlorate d'ammoniaque, on obtient un dépôt de *phosphate ammoniaco-magnésien* [$AzH^3,HO,(MgO)^2,PhO^5 + 12aq$]. Ce sel, une fois calciné, laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie. L'urine humaine putréfiée laisse déposer de ce sel.

454. La *magnesia alba* des pharmaciens est un carbonate basique hydraté magnésien [$(MgO)^4,3CO^2 + 2aq$]; mais le degré d'hydratation varie suivant les circonstances qui accompagnent la préparation du sel. On l'obtient en faisant bouillir une dissolution de sulfate de magnésie avec un léger excès de carbonate de potasse. Il est très-employé en médecine.

455. La *dolomie* ($CaO,CO^2 + MgO,CO^2$) est un carbonate double naturel d'où proviennent probablement le sulfate de magnésie des eaux naturelles et la magnésie des terres arables.

456 et **456** *bis*. On reconnaît les sels magnésiens lorsque leurs dissolutions ne sont précipitées par l'ammoniaque qu'autant qu'elles sont neutres, et qu'elles ne contiennent pas de sels ammoniacaux. Les dissolutions magnésiennes mêlées à du phosphate de soude ammoniacal laissent déposer du phosphate ammoniacal magnésien.

456 *ter*. L'*aluminium* (Al) a été découvert par M. Wöhler en 1827. M. H. Deville, en modifiant le procédé de M. Wöhler, est parvenu à obtenir des masses considérables de ce métal, qui ont permis d'en mieux étudier les propriétés.

457 *et* **457** *bis*. On prépare l'aluminium en fondant, dans un creuset ou dans un four à réverbère, un mélange formé de chlorure double d'aluminium et de sodium, de fluorure de calcium, et de sodium métallique.

458-459. L'aluminium a pour densité 2,56, et il est d'un beau blanc. Sa fusion s'opère plus promptement que celle de l'argent; c'est tout le contraire pour celle du zinc. Il n'est attaqué vivement que par l'acide chlorhydrique et par les dissolutions alcalines étendues et bouillantes. Par l'ensemble de ses propriétés, l'aluminium peut remplacer la plus grande partie des métaux usuels.

460 *à* **461** *bis*. On obtient l'*alumine* (Al^2O^3) soit en calcinant l'alun ammoniacal, soit en précipitant par l'ammoniaque une dissolution aluminique. L'alumine préparée par la voie sèche, et celle obtenue par la voie humide, mais qui aurait été tenue en ébullition pendant 24 heures, sont insolubles dans l'eau, dans les acides et les alcalis.

L'alumine gélatineuse qui n'a pas bouilli longtemps est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis et les acides.

L'alumine (provenant de l'acétate de cette base, qui a été exposé en vase clos à une température de 100°) est insoluble dans les acides et les alcalis, mais elle est soluble dans l'eau. Elle constitue une variété allotropique, et ne joue plus le rôle de mordant, comme l'alumine normale.

L'alumine est un oxyde *indifférent*, *isomorphe* avec le fer oligiste (Fe^2O^3), et plusieurs autres oxydes de la formule M^2O^3.

L'alumine normale peut devenir soluble dans l'eau, mais transitoirement, lorsqu'elle est soumise à la *dialyse*, sous la forme de sous-chlorure d'aluminium. Dans cet état, elle conserve ses propriétés comme mordant, ce qui la distingue de l'alumine allotropique.

462. On prépare le *chlorure d'aluminium* (Al^2Cl^3) en faisant arriver du chlore sec dans une cornue chauffée au rouge sombre, et contenant un mélange d'alumine et de charbon. Ce composé est très-fusible, volatil à un peu plus de 100°, et très-déliquescent. Si l'on ajoute au mélange contenu dans la cornue une certaine quantité de sel marin, on obtient le *chlorure double d'aluminium et de sodium* ($Al^2Cl^3,NaCl$), qui sert à la préparation de l'aluminium. Ce double-chlorure est plus commode à manier que le chlorure simple.

463-464 On obtient le *fluorure d'aluminium* (Al^2Fl^3) en chauffant fortement dans une atmosphère d'hydrogène, de l'alumine humectée avec de l'acide fluorhydrique et contenue dans un tube de charbon métallique. Le fluorure d'aluminium cristallise en beaux cubes, et sert à préparer plusieurs espèces minérales de la famille des aluminates.

465 *à* **468**. L'*alun* ($KO,SO^3,Al^2O^3,3SO^3 + 24aq$) est tiré de l'alunite, ou bien il est préparé en combinant directement le sulfate d'alumine avec le sulfate de potasse. L'alun cristallise en cubes et en octaèdres, et on peut l'obtenir sous ces deux formes à volonté. La première se produit toujours lorsque la dissolution saline a cristallisé à une certaine température en présence de sous-sulfate d'alumine. L'alun est le type de la famille dite *des aluns*. Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation et porte alors le nom d'*alun de roche ;* en élevant un peu plus la température, il se déshydrate, et devient *alun calciné ;* lorsqu'on porte la chaleur à un très-haut degré, il se décompose, et laisse pour résidu de l'aluminate de potasse. Il est très-souvent employé comme mordant dans la teinture, et pour l'impression des étoffes.

469. On reconnaît la présence des sels aluminiques par le précipité cristallin d'alun qu'ils donnent quand on les mêle avec un sel à base de potasse. Le précipité que les alcalis produisent dans une dissolution d'un sel aluminique, est redissous par le réactif précipitant, et non par l'ammoniaque.

LEÇON XXXV

CHAUX HYDRAULIQUES. — MORTIERS. — POUZZOLANES. — POTERIES

SOMMAIRE. — 470. Origine des *argiles*. — 471. Propriétés et classification des argiles. — 472. Classification des *calcaires cuits;* leurs caractères. — 473. Théorie des *mortiers*. — 474. Théorie des *chaux hydrauliques*. — 475. Propriétés des chaux hydrauliques. — 476. Composition des *matériaux hydrauliques*. — POTERIES. — 477. Classification des poteries. — PORCELAINE. — 478. Découverte de la porcelaine dure en Europe. — 479. Composition de la *porcelaine dure de Sèvres*. — 480. Description sommaire de la fabrication de la porcelaine dure. — PORCELAINE TENDRE. — 481. Nature de la poterie qu'on appelle porcelaine tendre. — RÉSUMÉ.

ARGILES.

470. **Origine des argiles.** — Toutes les espèces qui constituent la nombreuse famille des *feldspaths* sont des silicates doubles chez lesquels une des deux bases est toujours l'alumine, tandis que l'autre base, qui est variable, est toujours alcaline, ou alcalino-terreuse.

Leurs caractères les plus remarquables sont d'éprouver, sous l'influence des agents extérieurs, une altération telle que les deux bases se séparent en se partageant l'acide silicique d'après des lois particulières; d'où il résulte que le silicate primitif se dédouble en deux silicates indépendants l'un de l'autre.

Les *argiles* semblent être le produit auquel, dans la décomposition des feldspaths, l'alumine est échue en partage : comme indice de leur origine, elles renferment presque toujours des débris feldspathiques; plusieurs d'entre elles contiennent aussi de faibles quantités de silicates alcalins, ou alcalino-terreux. Les nombreuses variétés de feldspaths, leur association à un grand nombre d'autres espèces minérales, leur présence dans des roches de nature diverse, les actions complexes qui ont provoqué leur décomposition, les différentes influences qu'ont subies ultérieurement les produits de ces mêmes décompositions, leur transport par les eaux, et leurs mélanges accidentels expliquent pourquoi les *argiles*, quoique ayant toutes peut-être la même origine, se présentent néanmoins avec des compositions si diverses.

L'argile la plus pure est celle que l'on appelle *kaolin*, ou *terre à porcelaine*. Comme tout semble prouver qu'elle est restée à la

place même où elle a pris naissance, on peut se rendre compte de sa formation de la manière suivante : la composition du kaolin est représentée par $Al^2O^3,SiO^3 + 2aq$. Si, par la pensée, on retranche de l'*orthose* (nous prenons ce feldspath pour exemple) les éléments du kaolin, il reste un trisilicate de potasse.

$$\underbrace{KO,SiO^3,Al^2O^3,3SiO^3}_{\text{Orthose.}} - \underbrace{Al^2O^3,SiO^3}_{\text{Kaolin.}} = \underbrace{KO,3SiO^3}_{\text{Trisilicate de potasse.}}$$

Ce trisilicate n'est pas soluble, et l'on aurait lieu de s'étonner de ne pas le trouver avec le kaolin, si Forchkamer n'avait pas fait connaître que l'eau le dédouble en silicate soluble et en silice.

En effet, presque tous les kaolins sont mélangés avec de la silice, qu'une faible dissolution de soude enlève sans toucher à la véritable argile. (Brongniart et Malaguti.)

Ce rapprochement entre le feldspath et le kaolin résulte non-seulement de la comparaison des formules, mais encore de l'observation des faits.

Effectivement, on trouve toujours les kaolins à côté des feldspaths, et, de plus, on peut, sur un grand nombre de ces minéraux, suivre pas à pas leurs altérations successives. Presque toutes les collections de minéralogie renferment des échantillons qui sont remarquables à ce point de vue.

On ne peut expliquer aussi facilement la formation des argiles que les eaux ou d'autres causes ont enlevées à leur gîte primitif. Soit qu'elles aient subi des altérations chimiques ultérieures, soit que les matières qui s'y sont mélangées aient modifié leurs caractères naturels, elles varient considérablement sous le double rapport de la composition et des propriétés : aussi a-t-il été nécessaire d'établir parmi elles des divisions que nous ferons bientôt connaître.

471. **Propriétés et classification des argiles.** — Les argiles délayées dans l'eau forment une pâte plus ou moins liante, selon leur nature et leur degré de pureté : cette pâte, en se desséchant, se contracte et se fendille; elle n'abandonne toute son eau qu'à une température élevée.

Toutes les argiles sont hydratées; elles ne deviennent anhydres qu'à une température supérieure à 100°, et quelquefois qu'à la chaleur rouge. Dans cet état, elles happent à la langue parce qu'elles lui enlèvent avec avidité le liquide qui l'humecte. Les

argiles seraient généralement incolores si elles ne contenaient pas une certaine proportion d'oxyde de fer ; elles seraient toutes infusibles si un excès de cet oxyde, et quelquefois la chaux, ne leur ôtaient cette propriété. Celles qui sont infusibles se contractent et diminuent de volume lorsqu'on les soumet à l'action d'une forte chaleur : elles éprouvent alors ce que l'on appelle le *retrait*. C'est sur cette propriété qu'est fondé le *pyromètre de Wedgwood*, dont on trouve la description dans tous les traités de physique.

Les argiles sont attaquées par les acides puissants, et par les dissolutions alcalines concentrées. Les premiers leur enlèvent de l'alumine ; les secondes, de la silice. Lorsqu'elles ont été légèrement calcinées, elles se laissent attaquer avec plus de facilité par ces mêmes agents (Vicat), tandis qu'elles résistent à leur action quand elles ont été préalablement exposées à une température très-élevée.

On appelle *plastiques* les argiles onctueuses au toucher, et formant avec l'eau une pâte tenace très-liante et longue qui, sans fondre, acquiert une grande dureté par la chaleur. Les argiles plastiques les plus connues en France sont celles de Dreux, de Montereau, de Forges-les-Eaux et de Gournay. Elles servent à la fabrication des poteries réfractaires.

On appelle *smectiques* les argiles qui, bien qu'onctueuses, ne forment avec l'eau qu'une pâte peu ductile, et fusible à la température des fours à porcelaine. Elles sont employées dans les arts pour le dégraissage, et le foulage des draps : aussi les connaît-on vulgairement sous le nom de *terre à foulon*.

Les argiles facilement fusibles, à cause de la chaux ou de l'oxyde de fer qui les accompagnent, et qui sont douées néanmoins d'un peu de plasticité et d'onctuosité, portent le nom d'*argiles figulines*. Elles sont employées dans la fabrication des poteries grossières à pâte poreuse et rougeâtre, dans celle des statues et des vases, dits de terre cuite, pour les jardins. Vanves, Arcueil et Vaugirard en fournissent des quantités considérables.

Les *marnes* ne sont que des argiles intimement associées à du carbonate de chaux, et pouvant se déliter sous l'influence de l'eau.

Enfin, les *ocres* sont des argiles siliceuses colorées en rouge par de l'oxyde de fer anhydre, ou en jaune par de l'oxyde de fer hydraté.

Nous venons de dire que l'argile, associée au carbonate de

chaux, forme la marne ; cependant, il y a beaucoup de calcaires naturellement mélangés avec de l'argile qui ne constituent pas des marnes proprement dites. Lorsque les calcaires de cette espèce sont transformés en chaux pour servir aux constructions, l'argile qu'ils renferment leur communique des propriétés qui en modifient et en règlent pour ainsi dire l'emploi. Nous sommes donc obligé de parler encore de la chaux pour l'étudier dans ses rapports avec l'argile.

472. **Classification des calcaires cuits, leurs caractères.** — On appelle *grasse* la chaux qui, mise en contact avec l'eau, s'échauffe, foisonne et forme une pâte forte et liante. On appelle *maigre* la chaux qui, dans les mêmes circonstances, se délite lentement, ne s'échauffe guère, et augmente de volume.

Le calcaire qui produit la première est presque pur ; mais celui qui donne la seconde renferme de la magnésie, de l'oxyde de fer et du sable quartzeux. Ces deux espèces de chaux se distinguent par la manière dont elles se comportent avec l'eau. L'une, la *chaux grasse*, forme une pâte forte et liante ; l'autre, au contraire, en donne une sèche et courte. Exposées à l'air pendant longtemps, et surtout quand elles sont mélangées à certaines matières, ces pâtes acquièrent une grande dureté.

Il existe une troisième qualité de chaux impure qui est douée de la propriété remarquable de durcir sous l'eau, et qui, pour cette raison, est appelée *hydraulique*. C'est aux proportions d'argile que contient le calcaire qu'il faut attribuer sa plus ou moins grande hydraulicité. En effet, il suffit qu'un calcaire renferme 8 à 12 centièmes d'argile pour que la chaux ne durcisse dans l'eau qu'après deux ou trois semaines d'immersion. S'il en contient 15 à 18 centièmes, il ne faudra plus qu'une semaine, et trois ou quatre jours seulement lorsque le calcaire possédera 25 p. 0/0 d'argile.

Par suite de ces différences, on a divisé les chaux en *aériennes* et en *hydrauliques* ; ces dernières ont été subdivisées en chaux *moyennement hydrauliques*, *hydrauliques*, et *éminemment hydrauliques*.

On donne le nom de *ciment* au calcaire qui renferme jusqu'à 30 ou 40 p. 0/0 d'argile, et qui par la calcination fournit de la chaux pouvant acquérir une grande dureté après une immersion de quelques heures. Cette sorte de calcaire diffère des chaux hydrauliques non-seulement par son excessive hydraulicité, mais parce qu'il s'hydrate sans augmenter sensiblement de volume ;

en outre, il peut être gâché et employé directement à la manière du plâtre. Les chaux hydrauliques, au contraire, s'hydratent en augmentant de volume dans le rapport de 10 à 16, et ne sont généralement employées qu'après avoir été mélangées avec des matières étrangères.

La chaux destinée aux constructions n'est jamais employée seule; on y ajoute tantôt des matières inertes, comme du sable; tantôt des matières actives, comme les terres cuites et les argiles calcinées. Dans tous les cas, on a ce que l'on appelle les *mortiers*, qui, suivant leurs qualités propres et la spécialité de leurs applications, portent le nom de *mortiers hydrauliques*, et de *mortiers aériens*.

473. [**Théorie des mortiers.** — Nous allons expliquer pourquoi la chaux durcit mieux lorsqu'elle est associée à des corps étrangers que quand elle est pure, et pour quelle raison certains mortiers bravent l'action de l'eau, tandis que d'autres ne résistent qu'à l'action de l'air. Alors il nous sera facile de comprendre leurs divers emplois dans les constructions, et d'étudier les chaux hydrauliques.

Si l'on abandonne une pâte formée de chaux et d'eau, elle se desséchera, se fendillera et deviendra friable. Mais si on la mêle préalablement avec du sable et des fragments de verre ou de quartz, ou avec de petits cailloux, elle ne se fendillera plus, se contractera moins et formera un tout résistant.

Lorsqu'on examine cette pâte, durcie depuis longtemps, on trouve que la chaux est complétement carbonatée à la surface, et qu'elle l'est de moins en moins à mesure que l'on pénètre dans la masse, si bien que celle du centre est encore à son état normal : mais, d'un autre côté, chaque fragment de verre ou de quartz, ou chaque petit caillou, est entouré d'une pellicule de chaux qui lui adhère très-fortement.

Ce fait nous explique pourquoi on ajoute des matières étrangères à la chaux, et comment les mortiers rendent solidaires les différentes pièces d'une construction.

Dès que l'on a déposé, entre deux briques, une couche mince de mortier (mélange de chaux et de sable), une partie de l'eau qu'il contient est absorbée ; la chaux prend de la consistance, et adhère avec une grande force aux deux surfaces qui l'emprisonnent : ensuite l'acide carbonique de l'air intervient, et contribue à augmenter la solidification du mortier. Ce gaz commence par attaquer les parties qu'il peut atteindre, et les trans-

forme en carbonate de chaux; celles-ci s'attachent aux parties voisines, et les recouvrent d'un enduit cristallin : dès ce moment l'acide carbonique ne peut plus agir que d'une manière très-lente; il pénètre avec peine dans l'intérieur de la couche, et le carbonate de chaux, qu'il y forme peu à peu, se combine avec l'hydrate de chaux, en donnant un corps plus consistant et plus dur que l'hydrate lui-même. Alors la chaux libre, encore humide, adhère à la surface soit du sable, soit de la nouvelle combinaison de carbonate et d'hydrate ($CaO, CO^2 + CaO,HO$), soude toutes ces particules les unes aux autres, constitue un tout solidaire doué d'une grande dureté, et dont les deux briques ne sont plus qu'un prolongement.

Le rôle des mortiers dans les constructions se rattache à cette propriété de la chaux, d'adhérer fortement à la surface des corps solides avec lesquels elle est mise en contact. Mais pour pouvoir comprendre pourquoi la chaux isolée, c'est-à-dire sans aucune addition de matière étrangère, ne peut servir de mortier, il est bon de savoir que cette faculté d'adhérer ainsi aux surfaces qui l'emprisonnent, elle ne l'exerce qu'à la condition de ne pas le faire dans l'épaisseur de sa propre masse. Aussi c'est toute autre chose aussitôt qu'elle est mêlée à du sable, car elle agit sur celui-ci comme elle a déjà fait sur les deux surfaces externes, et de là cette solidarité de toutes les parties.]

474. **Théorie des chaux hydrauliques.** — Nous venons de considérer, au point de vue des constructions aériennes, le cas où la matière ajoutée à la chaux est inerte, et ne joue qu'un rôle mécanique : examinons maintenant, en ce qui touche les constructions hydrauliques, le cas où les matières ajoutées à la chaux semblent exercer une action chimique sur cette substance.

Lorsque, au lieu de sable, on mêle à de la chaux grasse une certaine quantité de poudre de brique, ou de tuile, ou de poterie commune, ou bien encore de l'argile calcinée, l'on obtient un mortier durcissant sous l'eau, autant et encore mieux que le mortier aérien au sable. On ne peut rapporter aux causes que nous venons d'étudier le durcissement de ce mélange, car l'argile ne saurait lui donner des propriétés hydrauliques si son rôle n'était que mécanique. Il faut nécessairement qu'entre la chaux et l'argile il s'opère une combinaison particulière ; et ce qui le prouve évidemment, c'est que l'argile cuite et pulvérisée séjournant pendant quelque temps dans l'eau de chaux, celle-ci lui cède entièrement la chaux qu'elle tient en dissolution. On ne

peut donc mettre en doute l'affinité de ces deux substances. Et encore, si l'on suspend dans de l'eau de chaux un morceau de poterie commune cuite, ce dernier se recouvrira d'un enduit calcaire blanc, sur lequel l'eau n'a pas de prise. La chaux, en adhérant au morceau de poterie, est donc devenue insoluble : nouvelle preuve que sa nature s'est modifiée.

Ne perdons pas de vue que les argiles ne sont qu'un silicate d'alumine, plus de la silice et de l'eau d'hydratation. On conçoit, dès lors, que cette même argile qui, mêlée à la chaux, ne la rend pas hydraulique, lui communique cette propriété dès que le mélange aura été calciné, car la chaleur anéantit l'affinité qui tient réunis les principes de l'argile, et l'acide silicique, qui devient libre, se combine avec la chaux ; en sorte que la chaux hydraulique cuite doit être une réunion de chaux, de silicate de chaux et de silicate d'alumine. Sous l'influence de l'eau, le premier de ces trois principes s'hydrate, réagit sur les deux silicates, et produit des phénomènes analogues à ceux qui ont lieu par suite de l'action que l'argile cuite exerce sur la chaux grasse ; ce que nous nous proposons de prouver.

Nous rappellerons, d'après M. Vicat, que les réactifs attaquent beaucoup moins facilement les calcaires à l'état naturel que lorsqu'ils ont été légèrement calcinés ; car, en remplissant d'eau de chaux deux flacons dans l'un desquels on introduit de la silice gélatineuse, et dans l'autre de l'argile calcinée à 400°, on voit, après un certain laps de temps, que cette dernière substance s'empare de toute la chaux, tandis que la première n'en absorbe qu'une partie, néanmoins assez forte. Enfin, si l'on calcine à une chaleur tempérée un mélange intime de carbonate de chaux pure et d'argile, on obtient une matière douée de propriétés hydrauliques.

Tous ces faits démontrent qu'un calcaire naturel, renfermant de l'argile, se convertit en chaux hydraulique par la cuisson : premièrement, parce que la chaleur *dissocie* les principes constitutifs de l'argile, et rend libre une certaine quantité d'acide silicique ; secondement, parce qu'il s'y forme un silicate de chaux. Ils prouvent, en outre, que les chaux hydrauliques ordinaires ne sont qu'une association de chaux caustique, de silicate de chaux et de silicate d'alumine ; que le premier de ces trois principes réagit, à la faveur de l'eau, sur les deux autres, se combine avec eux, devient insoluble, et forme un tout solidaire doué d'une forte cohésion.

475. Propriétés des chaux hydrauliques. — Les chaux

hydrauliques ne sont presque jamais aussi blanches que les chaux grasses, car il est rare qu'elles ne contiennent pas de l'oxyde de fer. Exposées à l'air, elles ne se délitent guère, et, quand on les asperge avec de l'eau à la façon des chaux grasses, elles ne foisonnent ni s'échauffent. Si l'on attaque un calcaire argileux par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on dissout la chaux, et l'argile reste intacte; mais si l'on opère sur le même calcaire, après l'avoir convenablement calciné, on dissout également la chaux ; de plus, une partie de l'acide silicique de l'argile passe à l'état gélatineux. Cette dernière circonstance indique que, pendant la calcination, il s'est formé du silicate de chaux.

Presque toutes les chaux hydrauliques renferment une quantité très-sensible de potasse ou de soude, ou les deux à la fois. Ce caractère est commun à presque toutes les pierres calcaires d'ancienne ou de nouvelle formation, à cela près qu'avant la cuisson les alcalis se trouvent à l'état de chlorure, de sulfate ou de silicate, et que, après la cuisson, ils sont à l'état caustique.

476. Composition des matériaux hydrauliques. — On comprendra maintenant sans peine la fabrication artificielle de tous les matériaux hydrauliques, puisqu'ils proviennent de la calcination d'un mélange de carbonate de chaux, et d'argile dans différentes proportions. Par le tableau suivant on voit combien, en variant le dosage, on peut diversifier les produits.

PROPORTIONS DES MÉLANGES PROPRES A FABRIQUER LES MATÉRIAUX HYDRAULIQUES.

	CHAUX HYDRAULIQUES.				CIMENTS.			POUZZOLANES.	
	Moyenne.	Ordinaire.	Très-hydraulique.	Limite.	1re Limite.	Ordinaire.	2e Limite.	1re limite.	Meilleure.
Carbonate de chaux.....	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Argile......	12,5	20,00	25,00	30,00	37,00	56,25	156,50	525,00	4900
PRODUITS.									
Chaux pure..	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Argile......	22	36	44	53	65	100	273	900	100 00

A mesure que la proportion de l'argile augmente, la faculté hydraulique du produit augmente également. Il est bon d'observer en passant que les *pouzzolanes* ne sont que des argiles presque pures. On les appelle ainsi parce qu'elles remplacent les pouzzolanes naturelles, formées d'une roche poreuse d'origine volcanique. Ces sortes de matières, non hydrauliques par elles-mêmes, donnent à la chaux une qualité qu'elles n'ont pas.

En résumé, les matériaux hydrauliques se composent de chaux et des éléments de l'argile. Quand ils durcissent, après quelques instants d'immersion, et qu'ils peuvent être gâchés et appliqués seuls comme du plâtre, ils portent le nom de *ciments*: la quantité de principes argileux qu'ils renferment n'est jamais moindre de 39 centièmes, ni jamais supérieure à 73. Lorsqu'ils durcissent avec plus de lenteur que les ciments, et qu'on les emploie mêlés à du sable, ils portent le nom de *chaux hydraulique*. 100 parties n'en renferment jamais moins de 18, ni plus de 35 d'éléments argileux. Enfin, s'ils n'ont pas la propriété de durcir par l'immersion; mais s'ils la communiquent à la chaux, on les appelle *pouzzolanes*; ils sont alors formés presque entièrement d'argile.

L'argile n'est pas la seule matière qui, une fois cuite, communique à la chaux la propriété de durcir sous l'eau; les *arènes*, les *psammites schistoïdes*, certains *grès friables*, peuvent, lorsqu'ils ont été torréfiés, remplacer l'argile; mais, en définitive, leur propriété hydraulique est toujours en raison de leur richesse en principes argileux : de sorte que l'on peut en mesurer l'énergie par la quantité de chaux que, dans un temps donné, ils soutirent d'une dissolution de cette base.

Il résulte de ce qui précède que lorsqu'on est bien pénétré de l'action de la chaux sur le sable et sur l'argile, la théorie des mortiers, l'hydraulicité variable des chaux, la faculté *hydraulicisante* des pouzzolanes, deviennent faciles à comprendre.

C'est principalement aux patients travaux de M. Vicat que l'on doit la lumière qui s'est faite dans cette branche de la chimie technique. L'art des constructions était jadis entravé par la difficulté de se procurer certains matériaux de maçonnerie : il fallait faire venir de loin les chaux hydrauliques et les ciments; la dépense était souvent un obstacle à l'exécution. Il n'en est plus ainsi aujourd'hui : quand on a de la chaux et de l'argile, toute construction devient facile. D'après les calculs de M. Arago, les découvertes de M. Vicat ont procuré à l'État, dans l'espace de trente ans, une économie d'environ 200 millions de francs.

Que l'on apprécie, par les économies passées, les économies futures !

Malheureusement les constructions hydrauliques à la mer ne présentent pas, à beaucoup près, autant de solidité que celles à l'eau douce. Tandis que les mortiers hydrauliques composés avec les pouzzolanes naturelles d'Italie ou d'Andernach (bords du Rhin), résistent à l'action de l'eau de mer, ainsi que le prouvent certaines constructions qui datent du temps des Romains, et d'autres plus modernes, mais qui comptent un grand nombre d'années, les mortiers hydrauliques que nous préparons avec des pouzzolanes artificielles se dégradent souvent avec une rapidité remarquable, et, ce qui est encore pire, dans des circonstances qui prouvent que les causes dégradantes sont très-variables et très-complexes.

Des recherches ont été entreprises par beaucoup d'habiles chimistes pour porter un remède à cet état de choses qui nous laisse dans une dispendieuse dépendance; mais, malgré les résultats remarquables auxquels on est parvenu, par des expériences de laboratoire, la solution technique du problème est encore loin d'être atteinte.

POTERIES.

477. Classification des poteries. — Pour l'intelligence de ce que nous allons dire sur les poteries, nous diviserons les argiles en deux classes : les *infusibles* et les *fusibles*. La première comprendra les *kaoliniques* et les *plastiques*; la seconde, les *figulines* et les *marneuses*. Cette classification, toute technique, implique, pour ainsi dire, celle des poteries; en effet, parmi ces dernières, il en est qui résistent à de hautes températures, sans se ramollir : telles sont les *porcelaines*, les *grès*, les *faïences fines*; d'autres, au contraire, comme les *faïences ordinaires* et les *terres cuites*, se frittent avec une grande facilité. Toutes ces poteries, quels que soient leurs caractères et leurs propriétés, se composent essentiellement d'argile, mais jamais d'argile seule. En voici le motif.

Qu'on suppose une argile proprement dite, dépourvue de toute matière étrangère : pétrie avec de l'eau, elle formera une pâte qui, sans se déchirer, se laissera étendre en plaques minces, façonner à la main en tous sens, mouler et travailler. Mais lorsqu'on voudra la cuire pour lui donner de la dureté, elle se gercera à cause de son grand *retrait*. On évitera cet inconvénient en

ajoutant à l'argile quelque matière qui avec l'eau ne fasse point pâte, et qui par la cuisson ne se contracte pas : le quartz, le sable, la craie, le feldspath, sont dans ce cas.

C'est pour cela que dans la fabrication des poteries on n'emploie jamais l'argile seule : tantôt, lorsqu'elle est trop plastique, on y ajoute des matières maigres ; tantôt des matières plastiques, quand elle est trop maigre ; ou bien des fondants, si elle est réfractaire, et même de l'argile pure, si elle est trop fusible. Dans tous les cas, on doit obtenir une pâte douée de cette plasticité moyenne qui lui permettra de prendre toutes les formes, sans que la cuisson la contracte au delà de certaines limites. En outre, il faut que cette pâte, une fois cuite, ait les propriétés particulières au genre de poterie auquel elle appartient.

Si pour la confection de quelques espèces de poterie on ne se sert que d'argile, c'est que les matières étrangères qui l'accompagnent accidentellement lui communiquent les qualités qu'elle doit avoir pour donner directement le produit que l'on cherche.

Ainsi, toute pâte céramique doit être essentiellement composée d'un élément *plastique* et d'un élément *antiplastique* ou *dégraissant.*

Les pâtes cuites se divisent en deux grandes classes : les *pâtes poreuses* et les *pâtes demi-vitrifiées.* A la première appartiennent les faïences et les terres cuites ; à la seconde, les porcelaines et les grès.

Comme les pâtes poreuses se laissent pénétrer par l'eau, il est nécessaire de les recouvrir d'un enduit ou vernis imperméable ; et comme, d'un autre côté, les poteries demi-vitrifiées ont la surface un peu rugueuse, et sont par conséquent salissantes, on les recouvre aussi d'un vernis, quoiqu'elles soient imperméables de leur nature [1].

On voit donc que l'étude des poteries est inséparable de celle des vernis ou *couvertes.*

Les couvertes céramiques sont composées de matières fusibles et vitrifiables ; transparentes et incolores pour les poteries fines, opaques et généralement colorées pour les poteries ordinaires. Leurs qualités indispensables sont l'imperméabilité et la dureté. A quoi servirait la première sans la seconde ? Une couverte qui se laisse entamer par le couteau perd par cela même son imper-

[1] Il ne faut pas attacher un sens absolu à cette division des poteries en *poreuses-perméables,* et en *demi-vitrifiées-imperméables.* La porcelaine et le grès non vernissés laissent quelquefois suinter l'eau, bien que leur cassure soit demi-vitreuse.

méabilité, en ce sens qu'elle permet aux liquides de pénétrer dans l'intérieur de la masse par les solutions de continuité.

En résumé, toutes les poteries se composent d'un élément *plastique* et d'un élément *dégraissant*; elles sont poreuses ou demi-vitrifiées, suivant les proportions de leurs éléments, et la température de la cuisson. Le vernis est donc destiné à rendre les unes imperméables et à donner du poli à la surface des autres.

Cela posé, passons à l'examen sommaire des différentes poteries, en commençant par la porcelaine qui, entre toutes, est la meilleure et la plus belle.

PORCELAINE.

478. **Découverte de la porcelaine dure en Europe.** — L'invention de la porcelaine en Europe se rattache à une anecdote assez singulière. Au commencement du dix-huitième siècle, un maître de forges, passant près d'Aue (Saxe), vit que les pieds de son cheval enfonçaient dans une terre blanche et mate, dont il avait peine à se tirer. Il eut l'idée d'employer cette terre comme poudre à perruque, à la place de la farine de froment. Cet essai réussit. Böttger, qui, sous les auspices de l'Électeur de Saxe, poursuivait inutilement la découverte de la porcelaine, ignorant cette innovation dans la toilette, demanda à son valet de chambre pourquoi sa perruque était plus lourde que d'ordinaire. La réponse lui donna l'occasion de voir une matière terreuse blanche et plastique, qu'il essaya pour ses recherches. Il atteignit ainsi le but auquel il visait en vain depuis plusieurs années, car la nouvelle poudre à perruque n'était que du *kaolin* ou terre à porcelaine.

Telle est l'origine de la fameuse porcelaine dure de Saxe, qui, la première de cette espèce, fut fabriquée en Europe.

Soixante ans plus tard, la femme d'un pauvre chirurgien de campagne, nommé Darnet, remarqua dans un ravin des environs de Saint-Yrieix, près de Limoges, dans la Haute-Vienne, une terre onctueuse qu'elle présuma pouvoir être propre au savonnage du linge : dans cette supposition elle la fit voir à son mari. Celui-ci, soupçonnant dans cette terre une tout autre nature, la montra à un M. Villaris, pharmacien à Bordeaux, qui ayant cru reconnaître le kaolin, s'empressa d'en envoyer un échantillon à Macquer. Les soupçons du pharmacien bordelais se trouvèrent

fondés, car en juin 1769 Macquer présenta à l'Académie des sciences des pièces de porcelaine qui avaient été fabriquées à Sèvres avec l'argile blanche onctueuse de Saint-Yrieix. Cette découverte anéantit le monopole de la Saxe, et assura à la France une fabrication qui, de progrès en progrès, est devenue une de nos plus belles industries.

479. **Composition de la porcelaine dure de Sèvres.** — La porcelaine dite *dure* est semblable à celle que les Chinois fabriquent depuis cent quatre-vingt-cinq ans avant l'ère chrétienne. (MM. Julien et Salvetat.) En effet, ce peuple appelle *petunzé* ce que nous appelons feldspath, et nomme *kaolin* l'argile feldspathique. Or, les missionnaires nous ont appris que le kaolin et le petunzé sont les principaux éléments de la porcelaine chinoise, tandis que ceux de la porcelaine européenne sont le feldspath et son argile. Nous donnons dans le tableau ci-dessous la composition élémentaire de la porcelaine actuelle de Sèvres, et un exemple des proportions des matières premières qui servent à sa confection.

Matières employées.		Fournissant			
Poids.	Désignation.	Silice.	Alumine.	Chaux et magnésie.	Potasse et soude.
64 kil.	Argile de kaolin argileux..	35,52	26,20	0,70	1,28
15	Sable de kaolin caillouteux.	12,30	2,13	0,15	0,75
18	Sable de kaolin argileux...	10,02	6,17	0,72	0,97
0,10	Sable d'Aumont...........	0,16	»	»	»
2,90	Chaux (= 5,22 craie)......	»	»	2,93	»
100,00		58,00	34,50	4,50	3,00
		Composition constante de la pâte.			

On remarquera que la composition élémentaire de la pâte est toujours constante, et que les proportions des matières premières, dont elle est formée, sont variables.

Le *Traité des arts céramiques*, tome I, p. 267, de Brongniart, donne 6 compositions de pâtes faites à Sèvres en six années successives : elles sont parfaitement semblables sous le rapport de leurs éléments, mais très-différentes sous le rapport des matières premières qui ont servi à les établir.

Les produits feldspathiques, que de temps en temps on retire des carrières, renferment toujours les mêmes éléments, mais les proportions de ceux-ci peuvent varier d'une manière notable : aussi voit-on, dans le tableau précédent, des désignations de kaolin qui indiquent les variations de sa nature. Cette matière a toujours la même origine ; mais lorsqu'elle est mêlée à des quantités très-différentes de débris feldspathiques, sa composition ne peut pas être constante.

Le *kaolin argileux* n'est autre chose que la partie la plus divisée et la plus pure d'un kaolin, déjà pur lui-même.

Le *kaolin caillouteux* est encore la même argile, mais naturellement mêlée à des fragments de feldspath quartzeux, dont les dimensions sont assez fortes pour les faire reconnaître à première vue.

La partie la plus lourde qui a été séparée par lévigation est ce qu'on nomme *sable de kaolin*. Cette matière est presque entièrement formée de feldspath et de quartz : aussi contient-elle plus d'alcali que l'argile.

La bonne porcelaine exige que l'on recherche avec soin non-seulement la même composition élémentaire, mais encore une association telle des principes plastiques, dégraissants et fondants, que la pâte qui en résulte réunisse, après cuisson, toutes les qualités essentielles de ce genre de poterie : or, on ne peut atteindre à ce résultat qu'en s'éclairant par l'analyse préalable des matières premières.

Si nous nous sommes appesanti quelque peu sur cette particularité de la fabrication, c'est moins pour le fait en lui-même que pour faire connaître la méthode rationnelle, depuis longtemps adoptée à Sèvres, qui donne toujours une pâte de même nature. Cet exemple n'a pas, que nous sachions, beaucoup d'imitateurs; car, au lieu de suivre la voie des analyses, les porcelaniers préfèrent s'en remettre aux caprices du hasard.

480. [**Description très-sommaire de la fabrication de la porcelaine dure.** — Les matières premières sont préparées séparément soit par lévigation, soit par broyage au moyen de meules. Mêlées en proportion convenable dans de grandes cuves, on les amène à l'état de bouillie claire pour donner plus d'homogénéité à ce mélange, qu'on rend plus ferme en l'introduisant dans des sacs de toile soumis à une légère pression. La pâte, au sortir des sacs, ne pourrait pas être employée; il faut la faire *vieillir*. On y parvient :

1° En la gardant sous l'eau pendant plus d'un an;

2° En la faisant pétrir à pieds nus, et en lui donnant la forme de cylindres grossiers, qu'on divise ensuite en petits copeaux appelés *tournassures* ;

3° En mêlant avec la pâte faite depuis un an, les tournassures de pâtes déjà employées.

Ces deux dernières opérations n'ont d'autre but que de donner plus d'homogénéité à la pâte ; ce qui se comprend parfaitement. Quant à la première, il sera bon d'entrer dans quelques détails nécessaires à son intelligence.

Les pâtes abandonnées pendant longtemps dans l'eau deviennent noires, dégagent de l'hydrogène sulfuré, subissent ce que l'on appelle la *pourriture*. Cela est dû non-seulement à la très-petite quantité des matières organiques qu'elles renferment, mais encore à la qualité de l'eau qui les recouvre, car on a observé que moins l'eau est pure, plus la pourriture est rapide. Quoi qu'il en soit, la matière organique, se détruit par une combustion spontanée; les traces de sulfates dissous dans l'eau se transforment en sulfures, que l'acide carbonique ambiant décompose en donnant naissance à de l'hydrogène sulfuré. C'est la formation de ce gaz dans l'intérieur de la pâte elle-même que Brongniart considérait comme la cause d'un mouvement uniforme dans toute la masse, équivalent à des mouvements imprimés mécaniquement, et qui même les surpasse, parce qu'il agit sur les plus petites parties, et n'en laisse aucune dans la même place. Par le mot *vieille*, en céramique, on ne veut pas désigner toujours une pâte préparée depuis longtemps, mais une pâte assez homogène pour se prêter sans inconvénient au *façonnage*.

On façonne la pâte suivant la forme qu'on veut donner à l'objet qu'on a l'intention de reproduire. Pour cela, on emploie tantôt le tour, tantôt le moulage par pression ou par coulage : certaines pièces réclament le concours des trois procédés. Dans tous les cas, il faut que chaque pièce non cuite soit de dimensions plus grandes que celle qu'elle doit avoir après la cuisson. Le rapport du retrait est, du reste, connu pour chaque pâte.

Les objets de porcelaine sont très-humides lorsqu'ils sortent des mains de l'ouvrier; on les laisse sécher, pendant quelques jours, dans l'atelier de confection avant de leur faire subir une première demi-cuisson, ayant pour but de les amener à l'état que l'on appelle *dégourdi*. A effet eet, on les renferme dans des étuis de terre réfractaire qu'on nomme *cazettes*; on les porte ensuite

dans la partie supérieure du four, où elles séjournent pendant toute la durée d'une cuisson. La température à laquelle les pièces se trouvent exposées est assez forte pour expulser complétement l'eau, et pour leur faire prendre une certaine consistance, mais pas assez pour les cuire : aussi, à l'état de *dégourdi*, la porcelaine est-elle poreuse, très-happante à la langue, perméable à l'eau, enfin elle est bonne à être *mise en couverte*.

En langue céramique, mettre en couverte signifie appliquer à la surface de la porcelaine un enduit fusible et vitrifiable que l'on appelle *couverte* ou *émail*.

La matière qui sert à émailler ou à glacer la porcelaine est le véritable *petunzé* des Chinois, que les minéralogistes désignent sous le nom de *pegmatite*. C'est du feldspath naturellement mêlé à du quartz en proportions approximativement égales. Ce minerai fond à une température un peu inférieure à celle de la cuisson complète de la pâte : si bien que, restant fondu pendant quelque temps, il s'étale également à la surface de la pièce et y adhère sans la pénétrer; il forme ainsi avec la pâte un tout solidaire qui, bien que formé de deux matières distinctes superposées, peut se dilater et se contracter sans que sa surface se fendille ou se gerce.

Avant d'appliquer la couverte, on dispose les choses de la manière suivante : d'abord on pulvérise la pegmatite après l'avoir *étonnée* [1], puis on la suspend dans de l'eau dont on a augmenté la densité par l'addition d'un peu de vinaigre, et dans laquelle on plonge pour un instant la pièce *dégourdie*. Si les dimensions des pièces à mettre en couverte sont considérables, on a recours à des moyens qui varient suivant les formes, et qu'il serait trop long de décrire. Dans tous les cas, la durée de l'immersion des petites pièces est, pour ainsi dire, instantanée; pour les grandes, elle ne dépasse pas 25 secondes.

Au sortir du bain, la pièce se trouve entourée d'un liquide tenant en suspension la pegmatite divisée : l'eau est absorbée promptement, et la surface reste enduite d'une couche de ma-

[1] *Étonner* signifie jeter dans l'eau froide un minéral chauffé jusqu'à l'incandescence. C'est une opération que l'on fait subir aux minéraux trop durs pour être pulvérisés directement. Le changement rapide de température qu'éprouvent les pierres lorsqu'on les étonne, détermine un fendillement général qui facilite la pulvérisation de la masse entière. C'est ainsi que l'on procède pour pulvériser le quartz, le feldspath et une foule de matières minérales d'une grande dureté.

tière vitrescible ayant la même épaisseur sur tous les points. Si, pour des motifs d'ornementation, on est obligé de faire des *réserves*, on recouvre d'un mélange de suif et de cire fondus les parties qu'on ne veut pas émailler, puis on procède à l'immersion. Si l'on veut que, dans certaines parties de la surface, la glaçure soit moins épaisse, on les imbibe d'eau avant de plonger la pièce; ou bien encore, en supposant la pièce déjà mise en couverte, on brosse les parties qui doivent être moins émaillées.

Quelquefois les pièces sont cuites avant d'être recouvertes de glaçure : dans ce cas, l'immersion n'est plus praticable parce que la pâte a perdu sa porosité. On applique alors la couverte soit au pinceau, soit par arrosement.

Les pièces mises en couverte sont renfermées de nouveau dans les *cazettes* et placées dans le four où elles doivent être définitivement cuites. Cette opération s'appelle *encastage*; elle doit être faite avec beaucoup de précaution, sous peine d'avoir des produits défectueux.

Les fours à porcelaine sont des cylindres verticaux dits *fours à alandiers*, parce qu'à leur base et sur leur pourtour sont accolés plusieurs foyers à flamme renversée, nommés alandiers. Il y a des fours à deux ou trois étages : c'est dans un de ces derniers que, depuis 1842, on cuit la porcelaine dure à Sèvres.

Les deux étages inférieurs seulement ont à leur base des alandiers disposés circulairement; l'étage supérieur est chauffé par la chaleur perdue, et sert à amener la porcelaine à l'état de dégourdi; il n'est pas voûté, et il se prolonge en prenant la forme de cheminée. Ces trois étages communiquent entre eux par des carneaux.

La figure 158, empruntée au grand ouvrage de Brongniart, suffit à donner une idée de cet appareil.

Telle est la disposition générale d'un four à porcelaine; mais elle peut être quelque peu modifiée, suivant qu'on chauffe au bois ou à la houille.

Dans ce dernier cas, le nombre des alandiers est plus considérable : ainsi un four, marchant au bois avec six alandiers, doit en avoir dix pour cuire à la houille.

On chauffe d'abord l'étage inférieur : la flamme des alandiers se renverse en vertu du tirage, pénètre dans la chambre voûtée, se fait jour entre les cazettes empilées, et passe par les carneaux de la voûte dans l'étage supérieur. Lorsque la cuisson est ter-

minée, on ferme les alandiers et l'on commence le feu dans

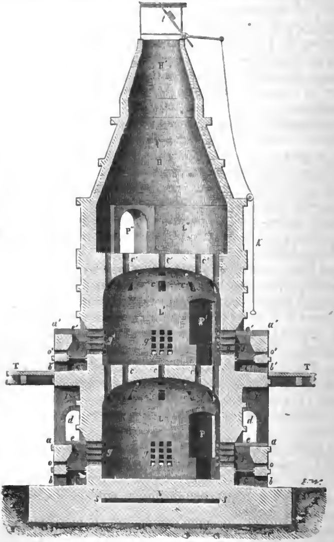


Fig. 158. — Four à porcelaine.

l'étage au-dessus, qui, se trouvant déjà chaud, atteint son maxi-

s V s espace vide au-dessous du sol du four, pour donner issue à l'humidité par des canaux qui s'ouvrent dans la halle du four.

f, f f', f' foyers des alandiers a, a, a', a' : la flamme divisée par les cloisons g, g, g, g', g', g' en briques réfractaires entre dans les laboratoires L, L'

mum de température avec une dépense moindre de combustible.

On surveille la marche du feu et de la cuisson par des *visières* et des *montres*.

Les *visières* sont des ouvertures réservées dans diverses parties du four; elles sont bouchées par de longs tampons creux de terre cuite fermés extérieurement par une plaque de verre. C'est au travers de cette plaque qu'il est aisé de voir l'état d'incandescence du four.

Vis-à-vis des visières se trouvent des tessons de porcelaine identique à celle que l'on cuit; ils sont supportés par de petites mottes de terre réfractaire. On les appelle *montres*, ou *pyroscopes*, parce qu'ils servent à indiquer la marche du feu et le degré de la cuisson. A cet effet, on ouvre de temps en temps les visières, et, à l'aide d'une longue tringle de fer, on en retire une *montre* : à l'aspect de la glaçure, on juge du point de la cuisson générale. Lorsqu'on croit celle-ci assez complète, on *couvre*, c'est-à-dire on cesse de faire du feu, et l'on bouche les alandiers pour empêcher l'entrée de l'air froid. Dès que le four sera refroidi et qu'on pourra y entrer sans être incommodé, on l'ouvre et l'on défourne.

La porcelaine parfaitement cuite doit avoir sa surface bien glacée et bien unie, sans points saillants, sans ondulations ni picotage; elle doit être d'un blanc de lait, égal de ton et sans tache. Ses moulures ne doivent pas être empâtées par la couverte; elle doit être imperméable aux liquides et presque à l'air; sa translucidité sera laiteuse; elle résistera sans se briser à des changements brusques de température; son émail sera assez dur pour ne pas se dépolir par le frottement d'instruments de fer et d'acier; enfin, sa cassure doit être à demi vitreuse.]

Suite de la légende de la figure 158.

C, C, C', C'	cendriers.
e, e e', e'	espaces où se met le bois pendant le grand feu.
o, o, o', o'	ouvertures qu'on bouche avec un tampon de terre cuite.
b, b, b', b'	bouches inférieures des alandiers *a, a, a', a'* ouvertes au commencement du feu.
c, c, c... c', c', c'	... carneaux de sortie des produits de la combustion.
r, r	montants de briques qui portent le poids des alandiers du deuxième étage *a', a'*, percés par des voûtes *d, d*.
P, P', P"	portes des trois étages : celles des deux étages inférieurs sont murées pendant la cuisson, et celle de l'étage supérieur est en fer.
TT	plancher du second étage, au niveau du seuil de la porte P' du laboratoire L'.
L"	laboratoire du troisième étage.
H H'	prolongement vertical du laboratoire L" ou cheminée du four
t	trappe de fer ou bascule pour régler le tirage du four.
K	chaîne de la trappe *t*.

PORCELAINES TENDRES.

481. **Nature de la poterie qu'on appelle porcelaine tendre.** — La fabrication de la *porcelaine tendre française* a précédé l'introduction de la porcelaine dure que nous venons de décrire : délaissée pendant longtemps, elle reprend faveur aujourd'hui, et à la manufacture impériale sa fabrication marche concurremment avec celle de la porcelaine dure. Les nouveaux procédés étant, à quelques légères modifications près, les mêmes que ceux qui donnèrent les belles porcelaines tendres anciennes, c'est à ces derniers que se rapportera ce que nous allons dire sur ce sujet.

Les deux espèces de porcelaine tendre, anglaise et française, quoique semblables par quelques caractères physiques, diffèrent entre elles sous le rapport de leur composition : aussi désigne-t-on la première sous la dénomination de *naturelle*, et la seconde sous celle d'*artificielle*.

En jetant les yeux sur le tableau suivant, on pourra s'expliquer ces deux dénominations.

COMPOSITION DE LA PORCELAINE TENDRE ANGLAISE [1].

Kaolin argileux lavé	11
Argile plastique	19
Quartz	21
Os calcinés (phosphate de chaux)	49
	100

COUVERTE.

Feldspath	42,8
Minium (oxyde de plomb)	10,0
Quartz	8,0
Borax non calciné	18,7
Verre à cristal	20,5
	100,0

COMPOSITION DE L'ANCIENNE PORCELAINE TENDRE FRANÇAISE.

Fritte composée de...	Nitre fondu	22,0	75
	Sel gris	7,2	
	Alun	3,6	
	Soude d'Alicante	3,6	
	Gypse	3,6	
	Sable Fontainebleau	60,0	
Craie			17
Marne calcaire d'Argenteuil			8
			100

COUVERTE.

Sable calciné de Fontainebleau	27
Silex calciné	11
Litharge (oxyde de plomb)	38
Carbonate de soude	9
Carbonate de potasse	15
	100

On voit que la porcelaine tendre anglaise est composée de matériaux céramiques, et constitue une pâte à deux éléments : l'un *plastique*, l'autre *dégraissant*. La porcelaine tendre de Sèvres n'est qu'un verre (silicate alcalin), dont la transparence est affai-

[1] Cette composition n'est qu'un exemple. Elle varie selon les habitudes des fabriques.

blie par l'addition d'une quantité assez forte de chaux argileuse. Aussi la pâte anglaise étant plastique se façonne-t-elle aisément : l'ancienne pâte française ne l'était aucunement, et exigeait, pour être façonnée, un travail pénible et souvent pernicieux; circonstance qui en détermina plus tard l'abandon. Aujourd'hui on a introduit à Sèvres des modifications telles que la préparation de cette pâte n'a plus les inconvénients d'autrefois.

La porcelaine tendre anglaise tient presque également et de la porcelaine dure et de la faïence fine : elle se distingue de la première, parce qu'elle est fusible et que sa glaçure est plombifère; de la seconde, par le motif qu'elle est transparente, et que son émail est plus dur. On l'appelle *tendre*, ainsi que l'ancienne porcelaine de Sèvres, à cause qu'elle ne résiste pas à une température aussi élevée que la porcelaine dure; en effet, la chaleur qui amène la porcelaine dure à l'état de dégourdi, suffit pour cuire la porcelaine tendre. En outre, son vernis se laisse rayer par l'acier, et fond facilement. C'est probablement à cette dernière circonstance qu'est dû l'éclat de ses peintures. On conçoit, en effet, que des couleurs vitrifiables, cuites sur une espèce de cristal, s'y glacent et s'y assimilent mieux que sur du feldspath qui ne se ramollit qu'à une température très-élevée, et ne contracte avec les couleurs qu'une simple adhérence. Il est certain que les peintures sur porcelaine tendre sont très-brillantes; mais à part cette particularité, une pareille poterie ne rendra jamais autant de services que la porcelaine dure. Une pâte qui, tout en prenant les formes les plus déliées, brave les plus hautes températures, l'emportera toujours, pour l'usage, sur une pâte aisément fusible, et dont la couverte est facilement attaquable.

RÉSUMÉ.

470. Les *argiles* proviennent de la décomposition des feldspaths : le *kaolin*, qu'on peut considérer comme le type des argiles, est un silicate d'alumine hydraté ($Al^2O^3,SiO^3 + 2aq$).

471. Les argiles forment des pâtes liantes, qui se contractent considérablement par la cuisson. On appelle *plastiques* les argiles dont les pâtes sont très-longues et infusibles; *smectiques*, les argiles dont les pâtes sont peu ductiles, et fondent à la température des fours à porcelaine; *figulines*, celles dont les pâtes sont un peu grasses, mais fusibles à cause de la chaux et de l'oxyde de fer qu'elles renferment; *marnes*, les argiles associées intimement à du carbonate de chaux, et délitables dans l'eau; *ocres*, les argiles colorées en rouge par l'oxyde fer.

472 à **474**. Les *chaux cuites* se divisent en *chaux grasses* qui s'échauffent immédiatement au contact de l'eau et sont presque pures ; en *chaux maigres* plus ou moins riches en sable quartzeux et en oxyde de fer, et par cela même ne s'échauffant qu'avec lenteur au contact de l'eau ; en *chaux hydrauliques* qui renferment de l'argile, et dont les pâtes durcissent sous l'eau. Quand une chaux hydraulique renferme 30 à 40 p. 0/0 d'argile et devient dure après quelques heures d'immersion, elle se nomme *ciment*. Les *mortiers aériens* sont des mélanges de chaux et de sable ; les *mortiers hydrauliques*, des mélanges de chaux et de fortes proportions d'argile.

475-476. Tous les matériaux hydrauliques, une fois cuits, sont de véritables silicates de chaux et d'alumine. Dans les pouzzolanes la proportion de la chaux est très-faible.

477. Les *poteries* se divisent en deux groupes, dont le premier comprend les *porcelaines*, les *grès*, les *faïences fines* ; le second, les *faïences ordinaires*, et les *terres cuites* ; les poteries du premier groupe ne se ramollissent pas, quoique exposées à de hautes températures ; celles du deuxième groupe se frittent assez facilement.

478-480. La *porcelaine dure* est composée de kaolin, de sable quartzeux et de chaux : toute poterie est nécessairement composée d'un principe *plastique* et d'un principe *dégraissant* : le rôle de ce dernier est dévolu au sable, et le rôle du premier à l'argile. La base de l'émail qui recouvre la porcelaine dure est un feldspath quartzeux appelé *pegmatite*. La cuisson de cette poterie exige une très-haute température.

481. La pâte de la porcelaine tendre anglaise est un *silico-phosphate* de chaux et d'alumine ; celle de la française est un *silicate alcalino-calcaire*, une sorte de verre : les couvertures de ces deux pâtes sont de vrais cristaux.

XXXVIe LEÇON

POTERIES ET VERRES (suite). DÉCORATIONS CÉRAMIQUES.

SOMMAIRE. — 482. Composition et caractères du *grès commun*. — 483. Composition et caractères des *grès fins*. — 484. Composition de la *faïence fine*. — 485. Caractères et composition de la *poterie vernissée*. — 486. Composition et caractères de la *poterie émaillée*. — 487. Caractères et composition de la *terre cuite*. — 488. Caractères du *verre*. — 489. *Verre de Bohême*. — 490. Rôle de l'*acide arsénieux* dans la fabrication du verre. — 490 *bis*. *Crown-glass*. — 491. *Verre à glaces* et *verre à vitres*. — 492. *Verre à bouteilles*. — 493. *Cristal*. — 494. *Flint-glass*. — 495. *Strass*. — 496. Émail. — 497. Fabrication du verre. — 498. Décoration du verre. — RÉSUMÉ.

GRÈS CÉRAMES.

Les *grès cérames* diffèrent de la porcelaine en ce qu'ils ne sont pas translucides ; mais ils sont, comme elle, demi-vitrifiés, durs

et presque imperméables. Malheureusement ils ne résistent pas aux changements brusques de température : sans cela, on pourrait appeler le grès cérame la *porcelaine du pauvre*.

On en distingue de deux sortes : les *communs* et les *fins*.

482. **Composition et caractères du grès commun.** — La pâte des grès communs se compose d'argile plastique non lavée et *dégraissée* ou *amaigrie* par du sable quartzeux ; elle est très-liante et se façonne aisément par le moulage ou sur le tour. Les pots à beurre, les bouteilles, les tourilles se font par ce dernier moyen ; on moule les bonbonnes, les cornues et les tubes.

Le grès cérame doit être cuit à peu près à la même température que celle de la porcelaine. Les fours ont la forme d'un demi-cylindre couché, à sole horizontale ou inclinée (*fig.* 159).

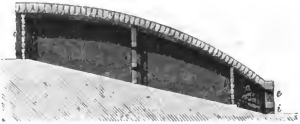


Fig. 159. — Four à grès ordinaire.

a foyer.
b cloison à claire-voie formée de poteries de grès cassées.
e bouche du foyer.
i cendrier.
dd' laboratoire du four où se trouvent les pièces à cuire.
c cloison qu'on nomme fenêtre, destinée à tamiser la chaleur en séparant les produits de la combustion.
o cloison, pareille à *b*, par où s'échappent dans l'atmosphère les produits de la combustion.

La dessiccation des pièces qui sortent des mains de l'ouvrier se fait à l'air libre, sans autre précaution que celle de les mettre à l'abri de la pluie.

L'*encastage*, lorsqu'on le pratique, est exécuté comme celui de la porcelaine, à cela près que les cazettes sont de la même matière que le grès lui-même.

Cette poterie étant considérée comme imperméable, et ne servant pas comme objet de luxe, on ne la met pas d'ordinaire en couverture. Néanmoins, lorsque la température du four est à son maximum, on a l'habitude d'y jeter à plusieurs reprises une certaine quantité de sel marin humide. Cette substance se volatilise,

sa vapeur se décompose en présence de la vapeur d'eau et au contact des parois argileuses de la poterie ; il se dégage alors du gaz chlorhydrique, et la surface des pièces se recouvre d'un silicate de soude. Ce composé se combine avec le silicate d'alumine (argile) de la pâte, et forme un double silicate fusible qui est la cause de cette espèce de lustre propre aux grès ordinaires.

Quelquefois les grès communs ne sont pas lustrés, mais ils sont recouverts d'une véritable glaçure qu'on leur applique par aspersion, par immersion ou par saupoudrage. Dans tous les cas, la couverte est ordinairement formée de scories de forges ou de laves volcaniques fusibles, et même d'ocre jaune.

483. **Composition et caractères des grès fins.** — Les grès cérames fins diffèrent essentiellement par la composition de leur pâte et par celle de leur glaçure. En effet, la pâte de cette poterie renferme toujours un fondant feldspathique. Bien que sa composition varie suivant les localités, néanmoins, d'après Brongniart, elle se réduit aux principes suivants :

COMPOSITION FONDAMENTALE DU GRÈS CÉRAME FIN.

Argile plastique (de Dreux).........	25
Kaolin argileux (de Saint-Yrieix).....	25
Feldspath (de Saint-Yrieix)........	50
	100

Le prix assez élevé de cette poterie permet une préparation et un façonnage soigné de la pâte. La cuisson se fait dans des fours cylindriques verticaux à alandiers, ayant une certaine ressemblance avec les fours à porcelaine (*fig.* 160).

Souvent cette poterie ne reçoit aucune glaçure. D'autres fois on se contente d'enduire l'intérieur des cazettes avec un mélange de sel marin, de potasse et de minium : ce mélange se volatilise pendant la cuisson, et vitrifie la surface des pièces. On emploie aussi une glaçure vitro-plombeuse que l'on applique par immersion ou par arrosement sur le grès déjà cuit, qu'on expose de nouveau à une chaleur suffisante pour fondre le vernis.

Voici, d'après M. de Saint-Amans, la composition d'une de ces glaçures :

GLAÇURE VITRO-PLOMBEUSE POUR LE GRÈS CÉRAME FIN.

Feldspath......................	35
Sable quartzeux................	25
Minium (oxyde de plomb).	20
Potasse........................	5
Borax anhydre...	15
	100

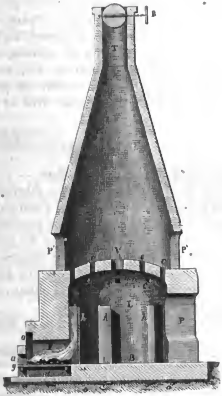


Fig. 160. — Four à grès fin marchant à la houille.

L laboratoire.
B sole du laboratoire.
F foyer.
a bouche du foyer.
d cendrier.
g grille.
o ouverture pour la charge de la houille.
V voûte avec ses carneaux *c, c, c, c*.
P porte du laboratoire.
h, h, h, cheminées particulières de chaque foyer s'arrêtant environ aux deux tiers inférieurs du laboratoire.
P'P' porte du cône de la cheminée.
T tuyau de la cheminée.
R registre.

Les pièces recouvertes de vernis vitro-plombeux peuvent être richement décorées. C'est à Wedgwood que cette fabrication doit ses plus importants progrès.

La mode et la versatilité du goût ne feront prévaloir le grès cérame fin sur la porcelaine que d'une manière transitoire ; mais le grès cérame ordinaire est destiné, à cause de la modicité de son prix, à rendre à l'industrie des services qu'on ne doit pas attendre de la porcelaine. En Angleterre, l'usage s'en étend tous les jours. Les grands récipients de transport, les tuyaux de conduite pour les eaux, les ustensiles de chimie, capsules, tubes, cylindres, entonnoirs, cornues, robinets, etc., sont en grès cérame. Il faut l'avouer, la France semble ne pas avoir encore bien compris tout le parti qu'on peut tirer de cette espèce de poterie.

FAÏENCE FINE.

484. Composition de la faïence fine. — C'est vers la fin du dix-huitième siècle que l'Angleterre fabriqua, pour la première fois, une poterie dense et sonore, à texture fine et à pâte opaque, recouverte d'un vernis cristallin plombifère.

Cette poterie diffère de la porcelaine et du grès en ce qu'elle n'est pas vitrifiée ni translucide. Elle est connue sous le nom de *faïence fine*. Essentiellement composée d'argile plastique lavée et de quartz, elle contient quelquefois de la chaux ; alors elle forme une variété qu'on nomme *terre de pipe*.

Voici des formules pour la composition de diverses faïences :

COMPOSITION DE LA FAIENCE FINE CALCIFÈRE (terre de pipe).	
Argile plastique	85,4
Silex	13,0
Chaux	1,6
	100,0

COMPOSITION DE LA FAIENCE FINE NON CALCIFÈRE (faïence cailloutée).	
Argile plastique	87
Silex	13
	100

GLAÇURE POUR LA TERRE DE PIPE.	
Feldspath calciné	7
Sable	30
Minium (oxydes de plomb)	30
Litharge (oxydes de plomb)	27
Borax	3
Cristal	3
	100

GLAÇURE POUR LA FAÏENCE CAILLOUTÉE.	
Sable quartzeux	36
Minium	45
Carbonate de soude	17
Nitre	2
Bleu de cobalt	0,001
	100,001

La préparation des pâtes de ces deux poteries, leur façon-

nage, leur mise en couverte, leur encastage et les fours qui servent à leur cuisson, sont, à peu de chose près, les mêmes que ceux de la porcelaine. Nous croyons donc inutile de nous y arrêter.

FAÏENCE COMMUNE.

Les faïences sont plus anciennes en Europe que les grès et les porcelaines. Lucca della Robbia fabriquait déjà, au commencement du quinzième siècle, de la poterie connue en Italie sous le nom de *majolica*, aujourd'hui l'orgueil des collections par son mérite artistique. Environ deux siècles plus tard, cette fabrication était presque anéantie, lorsque Bernard Palissy la fit revivre avec un grand éclat; mais, comme ce potier célèbre emporta ses procédés dans la tombe, ses héritiers continuèrent encore pendant quelques années à fabriquer par routine ; ensuite cette belle industrie dégénéra de nouveau. Aujourd'hui on ne fait plus, avec de la faïence commune, que des vases de cuisine destinés à aller au feu, des carreaux de revêtement, des fourneaux et des poêles. Toutefois, dans ces dernières années, grâce aux recherches de M. Barral, on a perfectionné ces produits en les rendant ingerçables; perfectionnement qui en étend l'usage et leur promet quelque avenir.

485. **Caractères et composition de la poterie vernissée.** — On ne doit pas confondre la faïence commune, ou *poterie émaillée*, avec la poterie *ordinaire vernissée*. Cette dernière a une pâte homogène, fusible, opaque, colorée, à texture poreuse, et elle est recouverte d'un vernis épais, transparent, plombifère : elle est composée d'*argile figuline*, de *marne argileuse* et de *sable ;* son vernis est un silico-aluminate de plomb.

Nous croyons utile de faire connaître sa composition, que nous donnons ci-après.

COMPOSITION D'UNE PATE A POTERIE COMMUNE VERNISSÉE.

Argile plastique non lavée	80
Sable siliceux un peu marnifere......	20
	100

COMPOSITION DU VERNIS.

	JAUNE.	BRUN.	VERT.
Minium	70	64	65
Argile plastique de Vanves	16	15	16
Sable siliceux de Belleville	14	15	16
Peroxyde de manganèse	»	6	»
Battitures de cuivre rouge	»	»	3
	100	100	100

Le mérite de ces poteries est d'être d'un prix très-modique, et d'aller au feu sans se briser; mais leur vernis plombifère est souvent altérable, et peut même nuire à la santé.

486. **Composition et caractères de la poterie émaillée.** — On fabrique deux espèces de faïence émaillée, dont les pâtes sont toujours opaques, fusibles, colorées ou blanchâtres, à texture lâche, à cassure terreuse, recouvertes d'un *émail opaque*, brun et *plombifère* pour l'une, blanc et *stannifère* pour l'autre.

COMPOSITION DE LA FAÏENCE ÉMAILLÉE DE PARIS.

	BRUNE.	BLANCHE.
Argile plastique d'Arcueil lavée	30	8
Marne argileuse verdâtre	32	36
Marne calcaire blanche	10	28
Sable impur marneux jaunâtre	28	28
	100	100

ÉMAIL POUR LA FAÏENCE BRUNE.

Minium	52
Manganèse	7
Poudre de brique fusible	41
	100

ÉMAIL POUR LA FAÏENCE BLANCHE.

	N° 1 (dur).		N° 2 (tendre).	
Calcine composée	d'oxyde de plomb. 33 d'oxyde d'étain... 77	44	oxyde d'étain... 82 oxyde de plomb. 18	47
Minium		2		»
Sable		44		47
Sel marin		8		3
Soude d'Alicante		2		3
		100		100

Cette espèce de poterie est encore plus utile que la poterie vernissée, parce qu'elle peut aller au feu et servir pour les usages domestiques : son émail est peu ou point altérable.

La faïence brune est préférée pour les usages domestiques; la blanche sert principalement pour faire les carreaux émaillés, pour les poêles et pour les plaques de cheminée. Ces plaques se gercent assez facilement par l'effet de la chaleur; mais, d'après M. Barral, on les garantit de ce défaut en donnant à la pâte plus de fusibilité, par l'addition d'une certaine quantité de matières calcaires ou alcalines.

487. **Caractères et composition de la terre cuite.** — Sous le nom générique de terre cuite, on comprend les produits céramiques ordinaires non recouverts de vernis : ainsi les *briques*, les *tuiles*, les *carreaux*, les *réchauds*, les *fourneaux portatifs*, les *tuyaux de conduite, de drainage* et les *alcarazzas* qui servent à rafraîchir l'eau, les *pots à fleurs*, les *formes à sucre*, appartiennent à cette catégorie.

Tous ces produits ont une pâte d'une texture lâche et poreuse, quelquefois hétérogène, peu dure, se laissant rayer par l'acier. Ils sont tous peu cuits; frappés, ils rendent un son sourd. Exposés à une haute température, ils n'acquièrent ni la texture compacte, ni la dureté du grès cérame : ils n'ont presque jamais de glaçure.

Leur pâte est composée généralement d'argile figuline, ou de marne argileuse dégraissée soit avec du sable, soit avec du ciment, ou bien encore avec des escarbilles ou autres matières grossières: lorsque, par exception, ils portent un vernis, celui-ci est toujours plombifère : c'est le cas des tuiles de Hollande et des conduits d'eau.

Les terres cuites sont faites à la main ou au moyen de moules grossiers. La température de leur cuisson s'étend depuis la simple dessiccation au soleil jusqu'à celle qui serait presque suffisante pour faire cuire le grès cérame.

Nous devrions maintenant parler de la décoration des poteries; mais, comme souvent on en décore qui sont recouvertes d'un vernis de nature vitreuse, nous ferons connaître d'abord la nature du verre. Nous serons alors en mesure de comprendre l'influence que ce produit peut exercer sur les couleurs que l'on applique à sa surface. L'étude du verre sera donc, pour ainsi dire, le complément de celle de la poterie.

VERRE.

488. **Caractères du verre.** — Le *verre* est constitué par des silicates alcalins et terreux : la variété que l'on appelle *cristal*

contient du silicate de plomb ; certains verres ordinaires renferment de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Le verre est transparent et fragile ; sa cassure présente un éclat particulier bien défini, connu sous le nom d'*éclat vitreux*, de *cassure vitreuse*. Sa densité varie avec sa composition. Dans les verres les plus denses dominent les silicates métalliques, dans les moins denses les silicates terreux. Exposé à des températures de plus en plus élevées, le verre se ramollit, devient ductile et fond. Si on l'abandonne pendant un temps plus ou moins long à une assez forte chaleur, il perd sa transparence, devient très-dur, moins fusible, moins fragile, et résiste mieux aux changements de température ; en un mot, il perd toutes ses qualités caractéristiques, il se *dévitrifie* sans changer de composition, et alors il porte le nom de *porcelaine de Réaumur*.

Notons cependant que certains verres, tel que celui à bouteilles, changent de composition en se dévitrifiant, attendu qu'ils perdent une partie de leurs alcalis. On prépare facilement du verre dévitrifié, en soumettant, pendant 24 à 48 heures, au ramollissement une feuille de verre à vitre, ou mieux un morceau de verre à glace. La feuille dévitrifiée ressemble à une plaque très-mince de porcelaine, mais sa cassure fait voir des aiguilles opaques, ténues et serrées, parallèles les unes aux autres et perpendiculaires à la surface du verre. Dans quelques cas très-rares, la cassure saccharoïde remplace la cassure fibreuse, quelquefois même la cassure a l'aspect de l'émail. Le verre dévitrifié est moins dense, moins cassant, plus dur et plus altérable que le verre ordinaire.

On peut abréger la dévitrification, en introduisant dans la masse de verre fondu une pincée de sable, de cendre, et même du verre en poudre.

Il importe de faire une distinction entre la chaleur communiquée au verre par les flammes, et la chaleur communiquée au verre à l'aide d'un milieu incandescent, et non gazeux. D'après les expériences de M. Stas, tout verre chauffé longtemps au rouge dans la flamme de l'alcool ou du gaz éclairant diminue de poids lentement, mais constamment. Le même verre conserve, au contraire, parfaitement son poids à l'abri de la flamme, soit à l'aide du charbon, en le préservant des atteintes des cendres de celui-ci, soit dans un bain de magnésie pure qui l'enveloppe complétement.

Chauffé jusqu'à la fusion et refroidi brusquement, le verre de-

vient très-cassant, parce qu'il subit une espèce de trempe. Les *larmes bataviques* et les *flacons de Bologne* en sont un exemple.

Les larmes bataviques sont des gouttes de verre fondu qu'on a laissées tomber dans l'eau ; elles ont la forme d'un ovoïde allongé en une queue qui se termine par une pointe très-effilée : lorsqu'on vient à casser le bout de la queue, toute la masse se réduit en poussière, en produisant une légère détonation.

Les flacons de Bologne, que l'on appelle encore *fioles philosophiques*, sont de petits flacons fort épais que l'on a refroidis brusquement. Ils volent en éclats lorsqu'on laisse tomber dans leur intérieur un corps susceptible de les rayer. Cet effet provient de ce que les molécules intérieures sont maintenues dans un état anormal par celles de la surface : si l'on vient à supprimer en un point quelconque la résistance extérieure, l'équilibre du système se rompt et la masse s'affaisse avec bruit.

L'air sec n'exerce aucune action sur le verre [1]. Il n'en est pas de même de l'air humide. L'eau tend à le dédoubler en silicate alcalin soluble, et en silicates terreux et alcalins insolubles. C'est ainsi que les verres à vitres sont altérés, surtout par l'eau bouillante. Il est rare que de l'eau tenue en ébullition pendant longtemps dans un vase de verre ne devienne pas alcaline, et elle le deviendra d'autant plus promptement que la température et la pression seront élevées [2]. M. Pelouze a constaté que les verres

[1] Nous avons lieu de douter de l'exactitude de cette assertion, que l'on trouve dans plusieurs ouvrages. Nous avons gardé, pendant un an, de l'acide sulfurique pur sous une cloche de verre, dont les bords adhéraient à une glace, au moyen d'un mastic gras. Au bout de ce temps, nous nous sommes aperçu que la surface intérieure de la cloche, et la portion de la glace que cette dernière recouvrait, étaient dépolies, tandis que toutes les parties exposées à l'air ordinaire avaient conservé leur éclat. N'ayant trouvé dans l'acide sulfurique aucune substance à laquelle on eût pu attribuer ce phénomène, nous le considérâmes comme une conséquence de l'action prolongée de l'air sec.

[2] Nous avons remarqué bien des fois, que de l'eau renfermée dans des tubes devenait alcaline au bout de quelques minutes, si on la chauffait environ à 150°. A cette température correspond, comme on sait, une pression égale à $4\frac{1}{2}$ atmosphères. Il y a du verre qui, pour communiquer à l'eau la réaction alcaline, n'a besoin ni d'une haute température, ni d'une haute pression. Le verre blanc de nos laboratoires produit cet effet sous la simple influence de la vapeur. Qu'on dépose au fond d'un tube de verre blanc ordinaire quelques gouttes d'eau, et qu'on fasse adhérer aux parois intérieures une bande de papier réactif rouge ; si au moyen d'une petite lampe à alcool on fait bouillir l'eau, et si en gardant le tube tant soit peu incliné, on fait parvenir au contact du papier la vapeur qui se condense, il se manifestera la réaction alcaline. Il est difficile de se faire une idée de la facilité avec laquelle les récipients de verre sont attaqués par l'eau. M. Barral a constaté que 4 litres d'eau de pluie, repassant dans la même cornue de manière à être évaporés, et condensés 7 fois de suite, sans que dans la cornue on laisse jamais moins d'un

blancs, finement porphyrisés et traités par l'eau bouillante, cèdent à l'eau de 5 à 10 p. 0/0 de leur poids de matières solubles. L'action de l'humidité se fait principalement remarquer sur les glaces très-riches en alcalis ; l'eau atmosphérique en attaque peu à peu la surface et la ternit. Les verres de montre, les verres des écuries, les tubes, les ballons, les cornues, les verres à expériences, les verres polis des instruments d'optique, présentent souvent ce phénomène.

Les acides (l'acide fluorhydrique excepté) tendent, même à la température ordinaire, à décomposer le verre en lui enlevant les bases qu'il renferme. Le verre à bouteilles, lorsqu'il est très-alumineux, présente un exemple remarquable de cette action, car les sels acides du vin suffisent pour l'altérer. Les acides sulfurique et chlorhydrique, ainsi que la vapeur de sel ammoniac, attaquent toute sorte de verre lorsqu'ils agissent sur eux à la température du rouge.

Tous les verres qu'on trouve dans le commerce, réduits en poudre fine et abandonnés au contact de l'air, absorbent l'acide carbonique, et finissent par devenir effervescents lorsqu'ils sont mis en contact avec les acides. Pareillement, le verre en poudre fine, bouilli avec de l'eau traversée par un courant d'acide carbonique, absorbe ce gaz en quelques instants, et donne aussitôt une vive effervescence avec les acides. (PELOUZE.)

Peu de verres résistent à l'action prolongée des carbonates alcalins dissous, et à plus forte raison à celle des alcalis caustiques. Dans l'un et l'autre cas, le verre se ternit parce qu'il perd de l'acide silicique.

Le verre en poudre fine, maintenu pendant plusieurs heures en ébullition avec du sulfate de chaux, produit une quantité notable de sulfate de soude. Cette réaction explique pourquoi les murs et le sol des ateliers dans lesquels on *doucit* les glaces, se recouvrent d'efflorescences de sulfate de soude : le plâtre qui sert au scellage des glaces fournit l'acide sulfurique, et le verre fournit la soude. (PELOUZE.)

Ainsi, l'eau tend à dédoubler le verre, les acides tendent à lui enlever les bases, les alcalis à lui soustraire l'acide. Le verre qui, en vertu de sa composition convenablement dosée, présentera une plus longue résistance à ces différentes influences, sera le meilleur.

demi-litre, finissent par enlever au verre plus de 2 grammes de chaux, 1 gramme de silice, et 0gr,5 de potasse et de soude.

Remarquons bien ceci : le verre est altérable par sa nature ; tout ce que l'on peut attendre de lui, c'est de se conserver longtemps, mais non indéfiniment. Il n'en est pas de même des produits céramiques. S'ils s'altèrent, ce n'est que par leur couverte qui est de nature vitreuse.

La composition du verre présente souvent des rapports simples entre la base et l'acide. On a trouvé, par exemple, que dans le verre à glaces l'oxygène de l'acide est à celui de la base : : 6 : 1 ; dans le verre de Bohême, dans le verre à vitres, dans quelques espèces de cristal : : 4 : 1 ; dans le verre à bouteilles : : 2 : 1, ou bien : : 1 : 1. Mais comme ces rapports ne sont pas constants, et qu'en général la composition du verre est très-variable, on ne peut conclure de ces faits que le verre soit une combinaison définie.

Lorsqu'on laisse refroidir très-lentement du verre fondu, on observe que ses éléments se groupent de deux manières différentes. On peut constater le même fait en examinant la cassure d'un verre artificiellement dévitrifié : en effet, on y remarque dans le milieu vitreux, une multitude d'aiguilles cristallines qui partent des deux surfaces et vont se rencontrer au centre. On voit que, soit par le refroidissement lent de la masse fondue, soit par l'effet d'une température élevée longtemps soutenue, il s'opère une espèce *de liquation* ; les silicates les moins fusibles et cristallisables se figent les premiers et se séparent ainsi des autres silicates plus fusibles, dépourvus de la faculté de cristalliser.

Ce que nous venons de dire rappelle singulièrement les *alliages*, et il faut voir dans le verre un assemblage de silicates définis, dont une partie sert de dissolvant à l'autre. Ajoutons que de tous les silicates dont le verre est formé, les terreux et les métalliques ont seuls le pouvoir de cristalliser ; quant aux silicates alcalins, non-seulement ils ne cristallisent pas, mais avant de se figer ils passent par tous les états pâteux intermédiaires ; en d'autres termes, ils subissent la fusion visqueuse comme les acides phosphorique, borique, etc., etc. Or, les silicates alcalins, étant attaqués par l'eau et les acides, ne peuvent pas, quoique très-vitrifiables, faire du verre par eux-mêmes : il faut donc les associer à d'autres silicates qui leur donnent la faculté de résister aux agents chimiques, en recevant en échange celle de la *vitrescibilité*. Ainsi, les silicates alcalins donnent au verre la transparence et l'homogénéité ; les silicates terreux et métalliques, la dureté, l'inaltérabilité et la fusion difficile.

Après ces notions générales, il sera bon, avant de nous occuper de la fabrication, de nous rendre compte des différences qui existent entre plusieurs espèces de verre.

Le tableau suivant va beaucoup simplifier notre tâche :

	Verre de Bohême	Crown-glass	Verre à glaces	Verre à vitres.	Verre à bouteilles	Cristal.	Flint-glass	Strass.	Émail.
Silice..........	76.0	62,8	76,0	69,65	45,6	61,0	42,5	38,2	31,60
Potasse........	15,0	22,1	»	»	6,1	6,0	11,7	7,8	8,30
Soude........	»	»	17,50	15,2	»	»	»	»	»
Chaux..........	8,0	12,5	3,75	13,3	28,1	»	0,5	»	»
Alumine.......	1,0	2,0	2,75	1,8.	14,0	»	1,9	1.0	»
Oxyde de fer...	»	»	»	»	6,2	»	»	»	»
— de mang.	»	0,6	»	»	»	»	»	»	»
— de plomb.	»	»	»	»	»	33,0	43,5	53,0	50,30
— d'étain...	»	»	»	»	»	»	»	»	9,80
	100,0	100,0	100,00	100,00	100,0	100.0	100,0	100.0	100,00

D'après ces analyses, on peut diviser les matières vitreuses en deux classes. Dans la première se trouveront les *cristaux* dont la base est alcalino-plombeuse ; la seconde comprendra les verres proprement dits, dont la base est alcalino-terreuse : ceux-ci peuvent être subdivisés en verres à base de soude, et en verres à base de potasse.

Nous allons passer en revue les propriétés techniques de chacune de ces différentes espèces.

489. **Verre de Bohême.** — Le *verre de Bohême* est remarquable par sa limpidité, sa dureté et sa faible densité. Les matières qui servent à sa préparation sont choisies et apprêtées avec un soin extrême. Bien que sa fabrication ait lieu surtout en Bohême et aux environs de Venise, néanmoins on en fait en France, notamment à Walsh, Saint-Louis et Baccarat. Ce qui caractérise cette sorte de verre, c'est sa grande légèreté et son infusibilité. On prétend que le verre ordinaire peut être fondu dans le verre de Bohême.

Les matières premières qui servent à sa confection sont les suivantes :

Quartz.....................	100
Potasse....................	50 à 60
Chaux......................	15 à 20
Acide arsénieux..........	$\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$
Nitre......................	0 à 1

Il paraît que dans quelques verreries d'Allemagne on emploie le silicate de chaux naturel (wollastonite). Dans ce cas, les proportions des autres substances doivent varier.

Le verre de Bohême exposé à la flamme de l'alcool ou du gaz éclairant perd notablement de son poids. D'après M. Stas, dans l'espace de deux heures, un tube de 30 à 50 centimètres de longueur perd de 35 à 40 milligrammes.

A une température qui ne dépasse pas 300 ou 350°, les acides azotique et chlorhydrique n'entament d'aucune manière le verre de Bohême, pas plus que tous les verres durs privés complétement d'alumine et d'excès d'alcalis.

490. Rôle de l'acide arsénieux dans la fabrication du verre. — La présence de l'acide arsénieux dans les matières premières qui servent à la confection du verre, et son absence dans le verre lui-même, exigent quelques éclaircissements. Comme l'acide arsénieux est facilement réductible, il fait passer à l'état de peroxyde les faibles traces de protoxyde de fer qui se trouvent dans les matières premières, et qui donneraient à la masse une certaine teinte verdâtre : pour la même raison, il fait disparaître la teinte jaune que prend le verre lorsque le four fume. En effet, cette teinte provient du charbon : or, l'acide arsénieux contribue par son oxygène à brûler ce corps, et dès lors la teinte disparaît. Enfin, l'acide arsénieux facilite l'affinage du verre, car l'agitation qu'il imprime à la masse fondue, pour se volatiliser, favorise la sortie des bulles gazeuses, qui, sans cela, persisteraient et rendraient le verre défectueux. Le salpêtre joue le même rôle que l'acide arsénieux.

490 *bis*. **Crown-glass.** — Le *crown-glass* se rapproche, par sa composition, du verre précédent : il en diffère, toutefois, en ce qu'il est moins siliceux. Cette variété de verre est réservée pour la confection des lentilles qui, réunies aux lentilles faites avec le flint-glass, constituent les objectifs achromatiques. Le crown-glass doit être d'une limpidité parfaite, exempt de stries et de bulles, et même, lorsqu'il est vu en grandes masses, il doit être complétement incolore. Il n'y a que peu de temps que la France en produit de véritablement beau, grâce aux efforts de MM. Guinand et Bontemps. On tâchera de faire comprendre toutes les difficultés qui se rattachent à la parfaite fabrication de ce verre, en parlant du flint-glass.

491. Verre à glaces et verre à vitres. — Le *verre à glaces* et le *verre à vitres* renferment de la soude au lieu de potasse :

aussi ont-ils une couleur verdâtre que les autres verres n'ont pas.

Comme le *verre à glaces* contient moins de chaux que le *verre à vitres*, il est plus fusible que ce dernier ; mais, en revanche, il est moins dévitrifiable. Plus un verre contient de principes terreux, plus il est prompt à se dévitrifier. Le verre à bouteilles en est un exemple.

Le verre à glaces doit avoir une grande transparence et ne présenter ni bulles, ni nœuds, ni stries.

Le *verre à vitres* est celui dont la consommation est le plus grande : en effet, suivant qu'il est plus ou moins incolore, il sert à fabriquer les vitres de croisées, les globes, les cylindres, les vitres à estampes ; il sert à garnir les portières des voitures et à confectionner des objets de gobeleterie de qualité inférieure. Parmi les matières premières qui entrent dans sa composition, on remarque le sulfate de soude. Ce sel est décomposé, pendant la cuisson, par l'acide silicique et le charbon. Ce verre serait très-sensiblement verdâtre si on ne le décolorait pas au moyen d'arsenic, ou d'oxyde de manganèse.

492. **Verre à bouteilles.** — Le *verre à bouteilles* doit sa couleur verte à la forte proportion d'oxyde de fer qu'apportent les matières premières destinées à sa confection. En voici la liste : pas une d'elles n'est dépourvue de fer.

MATIÈRES PREMIÈRES DU VERRE A BOUTEILLES.

Sable ocreux...........	100
Soude de varech...........	40 à 60
Cendres neuves.............	30 à 40
Charrées (cendres lavées)....	150 à 180
Argile ocreuse.............	80 à 100
Fragments de bouteilles......	100 à 150

Le verre à bouteilles est le seul où l'on introduise directement de l'alumine, ou du moins une matière (l'argile) qui en contient : dans tous les autres verres, elle se trouve accidentellement, et provient surtout des creusets. Le verre à bouteilles est peu alcalin, aussi se dévitrifie-t-il avec facilité, et d'autant plus promptement qu'il est plus riche en alumine. On a observé que le verre à bouteilles, dans lequel l'oxygène de l'alumine et du fer est à celui des autres bases : : 1 : 2, se dévitrifie moins que celui où la proportion est : : 1 : 1.

493. **Cristal.** — Autant on néglige le choix des matières qui entrent dans la composition du verre à bouteilles, autant on ap-

porte de soin pour choisir les matières destinées à former du *cristal.*

On confectionne cette espèce particulière de verre en fondant ensemble du sable très-pur, du minium et du carbonate de potasse affiné. Lorsqu'on se sert de houille pour chauffer le fourneau, la fusion doit être faite dans des creusets fermés, sortes de cornues auxquelles on aurait enlevé le col, et qu'on appelle *creusets à moufle* (*fig.* 161). On ne fond dans des creusets ouverts que si l'on chauffe avec du bois.



Fig. 161. — Coupe d'un creuset à moufle.

494. **Flint-glass.** — Le *flint-glass* est une espèce de cristal dont la confection exige de grands soins. Il est employé, conjointement avec le crown-glass, pour les instruments d'optique.

Deux lentilles accolées, l'une de *flint*, l'autre de *crown*, convergent également tous les rayons colorés, de sorte que l'image qui se forme à leur foyer est dépourvue de ces franges irisées qui sont inévitables lorsqu'on observe avec une lentille simple.

Les conditions indispensables pour que ces deux sortes de verres puissent servir à cet objet, sont une parfaite homogénéité et une absence complète de coloration, de stries, de bulles et de nébulosités laiteuses. Or, il est difficile de réaliser ces conditions sur des masses aussi considérables que celles qui sont nécessaires pour la confection de certains instruments d'optique.

M. Guinand père fut le premier qui, en France, parvint à surmonter une grande partie des difficultés, en brassant le verre en fusion au moyen d'un outil de la même matière que le creuset (*fig.* 162). Le brassage, répété plusieurs fois, facilite le dégagement des bulles gazeuses et rend la masse parfaitement homogène. On juge de l'homogénéité d'une grande masse de *flint* et de *crown* en taillant des facettes parallèles et en regardant au travers de la masse entière.

Autrefois, l'Angleterre avait seule le privilége de fabriquer ces deux espèces de verre; aujourd'hui, la France, grâce aux

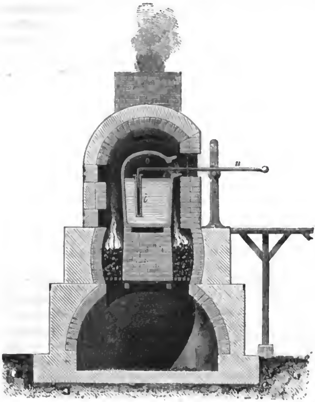


Fig. 162. — Coupe d'un fourneau contenant un creuset à moufle où l'on brasse, au moyen d'une tige d'argile réfractaire, le cristal fondu.

O creuset à moufle.
i cylindre de terre réfractaire.
u tige de fer dont l'extrémité recourbée est engagée dans le cylindre i et lui sert de manche.

travaux de MM. Guinand fils et Bontemps, lui fait une heureuse concurrence.

495. **Strass.** — Le *strass* est un cristal dont la préparation demande autant de soins que celle du *flint*. C'est le plus dense et le plus réfringent de tous les verres : aussi est-il exclusivement employé à la fabrication des pierres précieuses artificielles, et particulièrement des diamants. Il suffit de quelques millièmes

de certains oxydes métalliques pour lui faire prendre des teintes d'un effet magnifique.

Voici quelques exemples de la composition de pierres précieuses artificielles dans lesquelles la proportion du strass est 1000 :

Topaze	Oxyde de fer	10
Rubis	Oxyde de manganèse	25
Émeraude	Oxyde de cuivre	8
	Oxyde de chrome	0,2
Saphir	Oxyde de cobalt	15
Amélbysle	Oxyde de manganèse	8
	Oxyde de cobalt	5
	Pourpre de Cassius	0,2
Algue marine	Verre d'antimoine	7
	Oxyde de cobalt	4

Les pierres précieuses artificielles ont atteint en France un degré inespéré de perfection. Il ne leur manque que la dureté pour être complétement semblables aux pierres naturelles, défaut qu'on est parvenu à faire disparaître en collant à leur surface, lorsque le montage le permet, une feuille mince enlevée à une pierre incolore naturelle de peu de valeur.

496. **Émail.** — L'*émail* est un cristal rendu opaque au moyen de certains oxydes métalliques, et particulièrement de l'oxyde d'étain. Quelquefois on parvient au même résultat à l'aide du phosphate de chaux (os calcinés).

Si l'on introduit des oxydes colorants dans la composition de l'émail blanc, on obtient les *émaux colorés*.

Jadis, la France tirait de Venise la plus grande partie de l'émail qu'elle consommait ; aujourd'hui, elle s'est affranchie de ce tribut.

En terminant cette revue, nous ferons remarquer qu'il est possible d'obtenir du verre avec d'autres substances que celles qui sont communément employées à sa confection. La baryte, par exemple, peut remplacer la chaux, et, comme elle donne au produit une forte densité, le verre ainsi fabriqué se rapproche du cristal. D'après les observations de MM. Pelouze et Beaudrimont, le verre à base de baryte vient se classer, sous le rapport de l'éclat, entre le cristal et le verre de Bohême. On a déjà reconnu que le verre fabriqué avec du sulfate de baryte (spath pesant) est plus dense, plus homogène, plus fusible que le verre ordinaire, et qu'il se travaille mieux.

Dans ces derniers temps, on a fabriqué une espèce de cristal dans lequel le zinc remplace le plomb. Cette innovation est trop

récente pour qu'on puisse la juger ; mais il est certain que, sous le rapport de l'apparence, ses produits ne sont pas au-dessous du cristal ordinaire. L'oxyde de zinc étant peu coûteux et son équivalent étant beaucoup moins fort que celui de l'oxyde de plomb, on peut espérer que, dans plusieurs cas, il remplacera ce dernier avec avantage.

A l'exposition universelle de 1855, on a pu remarquer de très-beaux échantillons de verres et de cristaux dans lesquels n'entrent ni chaux ni oxyde de plomb.

On a aussi proposé l'emploi des laves volcaniques et du feldspath ; mais on a prétendu que ces matières, étant très-aluminifères, ne pourraient servir que pour des verres à bouteilles. Cependant nous avons vu des spécimens d'un verre parfaitement transparent et incolore, quoique préparé avec du feldspath.

497. [**Fabrication du verre.** — Après avoir jeté un coup d'œil sur les différentes espèces de verre, disons un mot de leur fabrication.

La fabrication du verre présente trois phases parfaitement distinctes :

1° La formation du verre ;

2° Le façonnage ;

3° Le recuit des objets façonnés.

Nous ne nous occuperons pas en détail de la construction des fours et de la marche suivie, dans les différents cas, pour fondre les matières qui doivent former le verre ; nous dirons seulement que chaque four se compose de plusieurs compartiments, dans l'un desquels a lieu la fonte, la température y étant plus élevée, tandis que dans les autres, où la chaleur est plus tempérée, on dispose les matières à une fonte définitive par une fritte préalable.

Les creusets, ou pots, étant portés au rouge blanc, se cassent lorsqu'on y introduit des corps froids ; mais il en est autrement quand ces corps sont chauffés au rouge. Les matières frittées fondent donc dans les creusets sans les refroidir tout d'abord ; elles restent à l'état liquide pendant longtemps soit pour acquérir plus d'homogénéité, soit pour subir une épuration. En effet, tout ce qui ne peut pas s'assimiler vient à la surface du bain et peut s'enlever facilement. Ces impuretés, ou écumes, sont appelées le *fiel du verre*.

On a beaucoup perfectionné l'affinage du verre. Au lieu de fondre dans un creuset ordinaire les matières *vitrescibles*, on les fond dans un creuset partagé par une cloison verticale percée

dans sa partie inférieure. On fait la fonte dans l'un des compartiments, et à mesure que la matière devient liquide, elle passe dans le second pour y établir le niveau; mais la portion qui passe est celle du dessous, et par conséquent la plus pure, puisque les écumes tendent à monter sans cesse à la surface; en sorte que, l'affinage avançant d'un côté, la portion affinée est travaillée de l'autre. Par ce moyen ingénieux, on gagne le temps de l'affinage ordinaire, c'est-à-dire 50 p. 0/0 du temps total, 50 p. 0/0 au moins du combustible, autant de l'usure des fours, etc., etc.]

497 *bis*. **Phénomènes chimiques de la formation du verre.** — Quels sont les phénomènes chimiques qui ont lieu pendant la fusion des ingrédients du verre ? Si les matières qui doivent fondre ensemble sont de la silice et des carbonates alcalins et terreux, la première se combine avec les bases des seconds et chasse l'acide carbonique.

S'il se trouve du minium avec ces mêmes matières, il passe à l'état de protoxyde (litharge), et il se forme du silicate de plomb tandis que l'acide carbonique et l'oxygène se dégagent.

Lorsque, parmi les matières premières, il y a du sulfate de soude, ce sel est décomposé par l'action de la silice; et comme, dans ce cas, on ajoute un peu de charbon au mélange pour en rendre plus facile la décomposition, il se forme des silicates, et au nombre des gaz qui deviennent libres il se trouve une certaine quantité de gaz acide sulfureux et d'oxyde de carbone.

Cependant les alcalis réagissent sur la matière des creusets, et introduisent de l'alumine dans le verre. Au surplus, les matières premières ne sont jamais très-pures; elles renferment des chlorures, des sulfates, et du protoxyde de fer qui communique au verre une teinte verdâtre.

Les chlorures et les sulfates se séparent sous forme d'écume : le protoxyde de fer est suroxydé par le peroxyde de manganèse, que l'on ajoute à cet effet au mélange. Le fer suroxydé ne donne au verre qu'une faible teinte jaunâtre, et le manganèse ramené à l'état de protoxyde ne possède point de faculté colorante. Aussi, en termes d'atelier, le manganèse est-il appelé *savon des verriers*.

En résumé, les gaz qui sortent des creusets sont, pour le verre, l'acide carbonique mêlé quelquefois à de l'acide sulfureux et à de l'oxyde de carbone; pour le cristal, c'est un mélange d'acide carbonique et d'oxygène. Les chlorures et les sulfates se séparent; le manganèse se réduit en partie, et son oxygène suroxyde le fer.

Le résultat définitif, c'est la formation de silicates alcalino-métalliques, ou alcalino-terreux.

497 *ter*. [**Travail du verre**. — Le travail du verre s'exécute par deux procédés, souvent simultanés : l'un est le *soufflage*, que l'on applique principalement au verre proprement dit ; l'autre le *moulage*, qui est réservé au cristal. Ce n'est pas ici le lieu de les décrire ; nous dirons seulement que, si l'on parvient à donner au verre des formes si régulières, cela est dû à la propriété qu'il possède de conserver fort longtemps son état pâteux.

La troisième phase de la fabrication du verre, c'est-à-dire le *recuit* (497), consiste en une véritable détrempe. Le verre ne peut être travaillé qu'à l'état incandescent et dans l'air : comme la différence entre sa température et celle du milieu où il se refroidit est considérable, il en résulte une espèce de trempe qui l'empêche alors de supporter la plus faible variation de température; il éclate même sans cause apparente. Pour éviter ces inconvénients, il faut le *recuire*, ou, si l'on veut, le *détremper*.

A cet effet, les pièces de verre récemment confectionnées sont placées dans des fours spéciaux chauffés au rouge sombre, et dont le refroidissement s'effectue avec lenteur. Quelquefois, le recuit a lieu dans de longues galeries où se trouvent des caisses de tôle renfermant les objets de verre. Ces caisses sont liées les unes aux autres par des crochets, et rendues mobiles par des galets roulant sur un chemin de fer. La galerie étant chauffée vers une de ses extrémités, la chaleur diminue graduellement à mesure que l'on s'approche de l'extrémité opposée. Or les caisses s'avançant fort doucement de la partie chaude vers la froide, leur température va décroissant insensiblement, et n'atteint le degré normal que peu à peu et sans transition brusque.

Cette disposition est la meilleure, surtout lorsque le chauffage a lieu au moyen de la flamme perdue des fours à fusion. Effectivement, une partie du four étant toujours chauffée, le service y est continu. D'un côté on retire le verre recuit, de l'autre côté on enfourne le verre à recuire.

Le recuit du verre, dans les fabriques, est en général incomplet. On en opère, dans les laboratoires, un second qui consiste à placer dans une bassine les vases de verre, en ayant soin de les séparer par un peu de paille. On chauffe cette bassine après l'avoir remplie d'eau, on porte le liquide à l'ébullition, puis on laisse refroidir. Les objets de verre qui ont été soumis à ce second

recuit, résistent davantage aux changements brusques de température.]

498. [**Décoration du verre.** — Ce sujet se rattache à la décoration de la poterie, qui ne s'effectue qu'après l'application du vernis sur la pièce. Or le vernis n'étant qu'une espèce de verre ou de cristal, il est évident que les deux procédés de décoration doivent avoir quelque chose de commun.

Pour la coloration des matières vitreuses il existe deux méthodes : on applique les couleurs à la surface du verre, comme on les appliquerait sur une toile, ou bien elles font partie de la masse même du verre. Dans le premier cas, les verres sont *peints*, dans le second, ils sont *teints*.

Si l'on fond du verre blanc avec un oxyde métallique colorant, on obtient une masse vitreuse uniformément colorée.

L'oxyde de chrôme (Cr^2O^3) ou celui de cuivre (CuO) donnent le *vert*.

L'oxyde de cobalt (CoO) donne le *bleu*.

Le sesquioxyde de manganèse (Mn^2O^3) produit le *violet*.

Le protoxyde de cuivre (Cu^2O) ou le pourpre de Cassius (composé d'or, d'étain et d'oxygène) donnent le *rouge*.

Le sesquioxyde de fer (Fe^2O^3), l'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3) et l'oxyde d'argent (AgO) servent pour le *jaune*.

Si l'on plonge dans cette masse un tube de fer, ayant à son extrémité du verre incolore, et qu'on y souffle, on aura un objet dont la surface extérieure seule est teinte. C'est ainsi que l'on fait les *verres doublés*. Une pareille décoration n'a rien d'artistique; c'est une véritable teinture.

Mais lorsqu'on dépose sur du verre, à l'aide du pinceau, plusieurs oxydes colorants vitrifiables, en ayant soin de les harmoniser, on fait alors de véritable peinture.

Il en est de même pour la poterie. Qu'on suppose un vase de porcelaine dont le fond serait bleu ou noir, ou gris, ou vert, ou rose, ou brun, ou jaune[1], et qui porterait des fleurs ou des figures, ce vase serait teint et peint à la fois : sa couverte aurait été colorée, ou avant d'être appliquée, ou bien pendant la cuisson; les autres dessins auraient été faits sur la couverte déjà teinte et cuite, ensuite ils auraient été cuits à leur tour.

[1] Les couleurs que l'on appelle *de grand feu*, qui servent à teindre la couverte, et qui cuisent à la même température qu'elle, sont en nombre très-restreint. Les *bleus* sont formés par de l'oxyde de cobalt, les *noirs* par de l'oxyde d'urane ou d'iridium, ou de manganèse; les *gris* par du chlorure de platine; les *verts* par de l'oxyde de chrome; les *roses* par de l'or; les *bruns* par de l'oxyde de fer; les *jaunes* par de l'oxyde de titane.

Remarquons jusqu'à quel point l'analogie peut aller : pour teindre le verre, il faut une température élevée, puisqu'il est nécessaire qu'il fonde ; pour fixer les couleurs à sa surface, il faut une température moins forte, car il suffit qu'elles glacent et adhèrent. Aussi, dans le premier cas, se sert-on de fours à fusion, et dans l'autre de *moufles*. Or, les couleurs de fond, sur por-

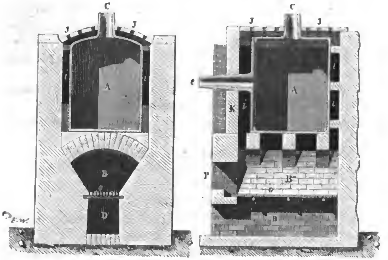


Fig. 163 et 164. — Coupe d'un four à moufle vue de face et de côté.

AA laboratoire où sont déposés les objets qu'on doit cuire.
BB foyer.
CC tuyau d'appel qui perce le milieu de la voûte de la moufle, et qui donne issue aux vapeurs qui se forment dans le laboratoire pendant la cuisson.
DD cendrier.
e douille moulée d'une pièce avec la porte de la moufle ; elle sert de visière, et pour introduire le pyromètre.
K mur qu'on élève quand la porte est mise, pour que la partie antérieure de la moufle soit chauffée autant que les autres parties.
iiii espace libre par où passe la flamme en léchant les parois de la moufle.
J, J, J, J ouvertures pratiquées dans la voûte qui recouvre la moufle, et qui livrent passage aux produits de la combustion.
P porte du foyer.
oo grille.

celaine, sont fixées au *grand feu*, et les peintures le sont au *feu de moufle*.

La *moufle* est une chambre en terre, emprisonnée dans un fourneau à réverbère. On met dans cette chambre les différents objets, pour cuire les couleurs dont ils sont décorés (*fig.* 163 et 164).

Dans ces appareils la température ne peut jamais être assez élevée pour exercer une influence quelconque sur la pâte de la poterie, ou sur sa couverte.

Dans les moufles où l'on cuit les peintures sur verre, la température est assez modérée pour ne pas ramollir le verre lui-même. Du reste, au moyen de pyromètres et de montres colorées, on suit la marche du feu aussi bien qu'on le fait dans la cuisson de la porcelaine.

L'ornementation des poteries est plus variée et offre plus de ressources que celle des verres. Ainsi, par exemple, on peut superposer à une pâte céramique, ayant déjà une nuance particulière, une autre pâte à nuance différente, puis mettre le tout en *couverte*. On a alors ce que l'on appelle des *engobes*; c'est-à-dire des effets de couleurs, sans qu'il y ait ni teinture ni peinture. On ne pourrait pas en faire autant avec du verre.

Sur les poteries aussi bien que sur les verres, on applique des métaux, tels que le platine, l'or et l'argent; mais pour les verres, la couche métallique doit avoir une certaine épaisseur. Aussi les *lustres* ne sont-ils applicables qu'aux poteries.

Les *lustres* diffèrent des ornements métalliques proprement dits, non-seulement parce que leur épaisseur est infiniment plus faible, mais parce qu'ils n'ont pas besoin de brunissage.

Les *poteries lustrées* sortent des moufles avec tout leur éclat, tandis que les parties des verres ou des poteries recouvertes de métaux sont ternes, et doivent être brunies.

Les métaux s'appliquent à leur état naturel; ils ne sont que très-peu divisés; une huile volatile, mêlée quelquefois d'un fondant, leur sert de véhicule.

Les métaux qui servent à produire les *lustres* sont toujours à l'état de combinaison chimique. Le lustre d'*or* est fait avec de l'oxyde d'or ammoniacal; celui de *platine*, avec du chlorure de ce métal. Le lustre que l'on appelle *bourgos*, est fait avec du sulfure d'or; le lustre à reflets *cantharides*, avec du chlorure d'argent, etc.

En résumé, pour décorer le verre, on le teint ou on le peint avec des oxydes métalliques ou avec des métaux. Il en est de même des poteries; elles peuvent, de plus, être *lustrées* et décorées par *engobage*. Les matières colorantes sont presque toujours associées aux fondants, qui sont à la peinture vitrifiable ce que l'huile grasse est à la peinture ordinaire. Les fondants sont généralement composés de silicates ou de borosilicates de plomb, dans

lesquels on introduit quelquefois des alcalis. Les proportions de leurs éléments varient selon les circonstances : ceux qui sont destinés à la poterie dont la glaçure cuit à une haute température, seront moins fusibles que ceux qui seront appliqués sur une glaçure facilement fusible. Les fondants, pour les pâtes céramiques, seront toujours plus durs que ceux que l'on réserve à la peinture sur verre; dans tous les cas, ils devront fondre plus facilement que la glaçure sur laquelle on les appliquera. En fondant, ils ne devront pas réagir sur la matière colorante, jusqu'à en altérer la nuance : néanmoins, ils adhéreront fortement, seront bien glacés, et résisteront à l'action de l'air et de l'eau.

On n'a pas encore assez étudié l'action des matières vitreuses sur les différents principes colorants, et l'on n'a pas de données précises sur l'influence que tel ou tel fondant, ou telle ou telle glaçure, peut exercer sur la vivacité des couleurs. On a vu, par exemple, que l'oxyde de plomb, indispensable dans la préparation de certaines couleurs, est au contraire nuisible au développement de certaines autres. On a fait la même observation pour les alcalis.

Quant aux glaçures, on a remarqué que celles qui sont alcalines jaunissent le vert provenant du chrome, parce qu'il se forme des chromates qui sont jaunes : on sait, depuis longtemps, que le chlorure d'argent appliqué sur un verre alumineux donne une teinte jaune plus foncée que celle qu'il développe sur un verre contenant très-peu d'alumine. Cependant, l'influence des glaçures doit se réduire à peu de chose toutes les fois que la température à laquelle on cuit les couleurs n'est pas assez élevée pour ramollir tant soit peu la glaçure elle même.

Pour de plus amples détails sur la décoration des poteries, il faut consulter le *Traité des arts céramiques* de Brongniart, et les *Leçons de céramique* de M. Salvetat.

RÉSUMÉ.

482. Le *grès cérame* commun est composé d'argile plastique non lavée et de sable quartzeux ; il n'est pas translucide, mais il est demi-vitrifié comme la porcelaine, et il est presque imperméable.

483. Le *grès cérame* fin est formé d'argile fine bien lavée, de kaolin, et de feldspath. Sa glaçure, quand il en a une, est de nature vitro-plombeuse. Il n'est pas translucide, il est demi-vitrifié, et sa pâte est fine et homogène.

484. La *faïence fine* diffère de la porcelaine et du grès en ce qu'elle

n'est ni vitrifiée, ni translucide : elle est composée d'argile plastique lavée et de quartz. Quand elle renferme de la chaux, elle porte le nom de *terre de pipe*. La faïence est infusible et a toujours une glaçure, car sa pâte est très-perméable.

485. La *poterie ordinaire vernissée* a une pâte fusible, opaque, colorée, et poreuse bien qu'à cassure vitreuse : elle est composée de marne argileuse, d'argile figuline et de sable : son vernis est un silicate alumino-plombeux.

486. La *poterie émaillée* diffère de la précédente par son vernis qui, étant opaque, est considéré comme un émail : plus le prix de cette poterie est élevé, plus ses principes constituants sont soignés.

487. Les pâtes ordinaires à texture lâche, non sonore, et sans glaçure sont appelées *terres cuites*.

488. Le *verre* est un silicate terreux alcalin, ou alcalino-plombique : dans ce dernier cas il prend le nom de *cristal :* il est fusible à une chaleur élevée, et *dévitrifiable* à la température du rouge sombre longtemps soutenue : une fois dévitrifié, il est plus dur et moins fusible que dans son état normal : tous les verres, à la longue, sont plus ou moins altérés par les influences atmosphériques, et deviennent irisés. Les verres à bouteilles et les verres des encriers s'irisent très-facilement. Le verre peut être considéré comme le résultat d'une association de silicates terreux ou métalliques *cristallisables* et de silicates alcalins *vitrescibles :* à ces derniers est due la transparence et l'homogénéité, aux autres la dureté, l'inaltérabilité et la fusion difficile.

489. Le *verre de Bohême* est le plus beau des verres, à cause de sa transparence et de sa légèreté : sa supériorité tient au soin qu'on apporte dans le choix des matières premières.

490. L'acide arsénieux qu'on ajoute en petite quantité aux ingrédients du verre, a pour but de faire passer le protoxyde de fer à l'état de peroxyde : alors la masse du verre n'a plus la teinte verdâtre que lui communique le protoxyde de fer.

490 *bis*. Le *crown-glass* est moins riche en silice que le verre de Bohême : il doit être limpide, incolore et sans stries ; car il sert à la confection des lentilles.

491. Les *verres à glaces* et les *verres à vitres* contiennent de la soude au lieu de potasse ; le verre à glaces, étant moins riche en chaux que le verre à vitres, est moins dévitrifiable que celui-ci. Les ingrédients des verres à vitres sont moins bien choisis que ceux qui servent pour faire l'autre variété de verre.

492. Le *verre à bouteilles* doit sa couleur verte à une assez forte proportion de protoxyde de fer : c'est la seule variété de verre qui renferme de l'alumine en outre de la chaux, de la silice et des alcalis.

493-494. Le *cristal* est composé de silice, de potasse et d'oxyde de plomb, le tout choisi avec une grande attention : le *flint-glass* est une sorte de cristal, dont la préparation est tellement soignée, que la masse doit être aussi limpide et aussi homogène que celle du crown-glass, servant tous les deux aux usages de l'optique.

495. Le *strass* est un cristal fabriqué avec autant de recherche que le

flint. C'est le plus réfringent de tous les verres, aussi est-il employé à la fabrication des pierres précieuses artificielles.

496. L'émail est un cristal rendu opaque par de l'oxyde d'étain : ses différentes colorations sont dues à la présence, dans sa masse, d'oxydes métalliques colorants.

497 à **498.** Il y a trois phases dans la fabrication du verre : 1° la formation du verre ; 2° le façonnage ; 3° le recuit des objets façonnés. La peinture sur verre est faite par application, ou par assimilation des couleurs avec la masse du verre : dans le premier cas on a des verres peints, dans le second des verres teints.

XXXVII[e] LEÇON

MANGANÈSE. FER.

SOMMAIRE. — 499. Propriétés et préparation du *manganèse métallique*. — 500. Préparation et propriétés du *protoxyde de manganèse*. — 501. État naturel et propriétés du *bioxyde de manganèse*. — 501 *bis*. Application et titrage du bioxyde de manganèse. — 501 *ter*. Propriétés des *acides manganique* et *permanganique combinés avec la potasse*. — 502. Préparation industrielle du *sulfate de manganèse* et caractères de ce sel. — 503. Caractères des *sels à base de protoxyde de manganèse*. — 504. *Minerais de fer*. Essais préalables à leur traitement. — 505. Traitement des minerais. — 505 *bis*. *Méthode catalane*. — 506. Phénomènes chimiques de la *forge catalane*. — 507. Méthode des *hauts fourneaux*. — 508. Phénomènes chimiques des hauts fourneaux. — RÉSUMÉ.

MANGANÈSE MÉTALLIQUE.

Mn = 27,50 ou 343,75.

499. **Propriétés et préparation du manganèse métallique.** — Le manganèse, signalé par Scheele en 1774, et isolé définitivement quelque temps après par Gahn, a une couleur qui rappelle certaines fontes de fer : il est cassant, fort dur, non attaquable par la lime, rayant au contraire l'acier le mieux trempé : il est susceptible d'un poli parfait, inaltérable à l'air humide, et, chauffé sur une feuille de platine, il se colore comme l'acier avant de s'oxyder. Sa densité varie, suivant M. Brunner, de 7,13 à 7,20, et elle n'est pas égale à 8, ainsi qu'on l'a toujours cru : il n'est ni magnétique ni attiré par l'aimant : il est attaqué par les acides.

La dureté de ce métal est telle, qu'un fragment à angle aigu peut remplacer le diamant pour couper le verre, et même pour

travailler l'acier et les autres métaux. Le poli dont il est susceptible permettra de l'utiliser en optique, et il pourra être moulu aussi facilement que la fonte.

Telles sont les principales propriétés que M. Brunner a signalées dans le manganèse préparé par lui au moyen du procédé que nous allons décrire.

On remplit à moitié un creuset de terre de couches alternatives de fluorure de manganèse et de minces plaques de sodium, en prenant, pour 2 parties en poids de fluorure, 1 partie de métal ; on tasse le mélange soigneusement avec un pilon, afin de laisser le moins possible d'interstices; on le couvre d'une forte couche de chlorure de sodium fondu et pulvérisé, et enfin on remplit le creuset avec de petits fragments de fluorure de calcium.

Le creuset muni de son couvercle est placé dans un fourneau communiquant à un soufflet de forge. On chauffe doucement d'abord; longtemps avant l'incandescence du creuset la réduction a lieu, et elle est indiquée par un sifflement dans l'intérieur de la masse, et une flamme jaune s'élevant du creuset : dès ce moment on active le feu pour atteindre le rouge blanc. Un quart d'heure en tout suffira. On laisse refroidir l'appareil en bouchant toutes les ouvertures du fourneau. Le creuset refroidi sera cassé, et on y trouvera un culot de manganèse qui représentera à peu près la moitié du métal contenu dans le fluorure. Si le métal n'est pas complétement fondu, on le réduit en petits fragments dans un mortier d'acier, et on le soumet à une seconde fusion, en le couvrant de chlorure de sodium, ou de potassium mêlé de $\frac{1}{10}$ de nitre, mais jamais de borax.

COMPOSÉS OXYDÉS DU MANGANÈSE.

Le manganèse est un des métaux qui donnent le plus de composés oxygénés : on lui en connait déjà six.

Le protoxyde de manganèse.. ..	MnO	= (base des sels manganiques ordinaires).
Le sesquioxyde de manganèse...	Mn^2O^3	
L'oxyde rouge de manganèse ...	Mn^3O^4	= (oxyde intermédiaire).
Le bioxyde de manganèse.......	MnO^2	= (manganèse du commerce).
L'acide manganique............	MnO^3	
L'acide permanganique.........	Mn^2O^7	

De toutes ces combinaisons, trois seulement méritent une attention particulière : le *protoxyde* qui est la base des sels de manganèse, le *bioxyde* si utile dans les arts, l'acide *permanganique* qui constitue un réactif précieux lorsqu'il est combiné avec la potasse.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

$MnO = 35,50$ ou $443,75$.

500. **Préparation et propriétés du protoxyde de manganèse.**— On dessèche à la température de 120° de l'oxalate de manganèse obtenu en versant de l'acide oxalique dans une dissolution d'un sel manganique quelconque : l'oxalate desséché est chauffé dans un tube de verre reposant sur une grille : il se dégage un mélange de volumes égaux de protoxyde de carbone et d'acide carbonique, et on a pour résidu du protoxyde de manganèse pur, de couleur verte, qui s'enflamme, dès qu'on le touche avec un corps incandescent, et passe à l'état d'oxyde rouge. (Liebig.)

La préparation de cet oxyde est si prompte et si facile qu'elle peut servir d'expérience de cours, en disposant l'appareil comme si l'on voulait décomposer le bioxyde de barium (*fig.* 119, leçon XXII).

Cet oxyde ne peut être obtenu par voie humide, car, une fois mis en liberté par un alcali, il absorbe l'oxygène de l'air et devient rapidement sesquioxyde.

Le protoxyde de manganèse est la base de tous les sels manganiques, dont plusieurs sont isomorphes avec les sels à base de protoxyde de fer. Ces deux oxydes sont donc isomorphes entre eux, ce qui explique pourquoi le manganèse est un des métaux les plus répandus dans la nature. Isomorphe avec le fer dans plusieurs composés, il est naturel qu'il le suive partout, et qu'il partage, jusqu'à un certain point, sa grande diffusion.

BIOXYDE DE MANGANÈSE.

$MnO^2 = 43,50$ ou $543,75$.

501. **État naturel et propriétés du bioxyde de manganèse.** — Le *bioxyde de manganèse naturel*, appelé communément *manganèse*, cristallise en prismes allongés doués d'un éclat métalloïdique. On aurait de la peine à le distinguer de l'oxyde intermédiaire naturel (*hausmannite*) et du sesquioxyde hydraté (*manganite*), si l'on ignorait qu'en frottant ces trois minéraux sur un papier blanc, le premier laisse un trait gris, le second un trait rouge sombre, le troisième un trait noir.

Le bioxyde de manganèse peut se combiner avec l'eau, mais

seulement lorsqu'il provient d'une décomposition par voie humide.

Nous avons vu que cet oxyde, chauffé à une température élevée, perd le tiers de son oxygène et se transforme en oxyde intermédiaire. Deux faits, dans l'histoire chimique du manganèse, se reproduisent assez souvent pour qu'ils méritent d'être remarqués : exposés à une forte chaleur, tous les oxydes de ce métal se convertissent en oxyde intermédiaire; soumis, selon leur nature, à des actions tantôt réductives, tantôt oxydantes, ils passent à l'état de bioxyde. En effet, si l'on verse un excès d'hypochlorite de potasse (eau de Javelle), corps oxydant par excellence, dans une dissolution d'un sel manganique à base de protoxyde, il se formera un dépôt noir de bioxyde de manganèse. Nous verrons bientôt que les acides manganique et permanganique, soumis à une action réductive, conduisent au même résultat : en sorte que le bioxyde et l'oxyde intermédiaire sont le centre vers lequel convergent tous les autres termes de la série, lorsqu'ils subissent des modifications.

Appartenant à la classe des oxydes singuliers (leçon XXII, page 421), le bioxyde de manganèse n'est ni base ni acide, mais il devient l'un ou l'autre, suivant qu'il perd ou qu'il absorbe de l'oxygène. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique, il dégage de l'oxygène, et donne naissance à du sulfate de protoxyde de manganèse.

$$MnO^2 + SO^3 = \underbrace{MnO,SO^3}_{\text{Sulfate de manganèse.}} + O$$

Si l'on en chauffe, dans un creuset d'argent, avec de la potasse, on obtient une masse verte formée en grande partie de manganate de potasse.

$$MnO^2 + KO + O = \underbrace{KO,MnO^3}_{\text{Manganate de potasse.}}$$

Le bioxyde de manganèse devient donc un acide en absorbant de l'oxygène, sous l'influence d'une base; il devient une base en perdant de l'oxygène, sous l'influence d'un acide.

L'action des hydracides sur le bioxyde de manganèse produit des effets particuliers qui se rattachent en partie au principe général suivant : « *Les oxydes singuliers traités par un acide éner-*

gique dégagent de l'oxygène; traités par un hydracide, ils en dégagent le radical. »

La préparation du chlore est fondée sur ce principe :

$$MnO^2 + 2HCl = 2HO + MnCl + Cl.$$

Nous ferons remarquer que, dans l'un et l'autre cas, le bioxyde est toujours réduit : c'est pourquoi, vu sa tendance à abandonner de l'oxygène, on le considère avec raison comme un corps oxydant. Par exemple, si l'on verse sur du bioxyde de manganèse en poudre une dissolution bouillante d'acide oxalique, il se dégage à l'instant une grande quantité de gaz acide carbonique, et il se forme en même temps de l'oxalate de manganèse.

$$\underbrace{2C^2O^3}_{\text{Acide oxalique.}} + MnO^2 = 2CO^2 + \underbrace{MnO,C^2O^3}_{\text{Oxalate de manganèse.}}$$

La moitié de l'oxygène de l'oxyde a brûlé la moitié de l'acide oxalique, et il s'est formé de l'acide carbonique : l'oxyde réduit et l'acide restant se sont combinés en formant un sel.

501 *bis*. **Applications et titrage du bioxyde de manganèse.** — Dans les arts, on fait un grand usage du bioxyde de manganèse; il sert à préparer le chlore et à teindre en hématite les verres et les émaux. Les vitriers l'emploient pour décolorer le verre rendu verdâtre par le protoxyde de fer. Comme il est l'objet d'une grande consommation, il importe d'en pouvoir apprécier le degré de pureté.

Ce produit naturel est souvent mêlé avec de la baryte, de la chaux, du protoxyde de fer, et contient presque toujours des nitrates alcalins, ce qui explique pourquoi, dans l'oxygène préparé au moyen de ce produit naturel, on trouve toujours de l'azote.
(H. Deville et Debray.)

Le tableau suivant nous fait connaître les différences qui peuvent exister dans la composition du manganèse du commerce.

TABLEAU DES DIFFÉRENTES TENEURS EN OXYDE QUE PRÉSENTE LE MANGANÈSE DU COMMERCE.

PROVENANCE.	QUANTITÉ DE BIOXYDE contenue dans 100 parties.
Crettnich	93
Pesillo	90
Timor	84

Laveline		81
Romanèche	terreux	76
	compacte	75
Calveron		72
Périgueux		71
Saint-Marcel		65

Gay-Lussac a trouvé un procédé d'essai fondé sur l'appréciation de la quantité de chlore qu'un manganèse donné fournit. 3^gr,980 de bioxyde pur, traités par l'acide chlorhydrique, doivent mettre en liberté 1 litre de chlore sec, mesuré à la température de 0° et sous la pression barométrique de $0^m,760$. Un manganèse du commerce, qui, pour un poids égal, ne dégagera, par exemple, que $0^l,75$ de chlore, contiendra 25 p. 0/0 de matières inertes, et son degré de pureté sera représenté par 75 au lieu de 100.

Voici comment on procède : dans un matras de 5 à 6 centimètres de diamètre, on introduit $3^{gr},98$ de manganèse à essayer, réduit en poudre très-fine; on y verse ensuite 25 à 30^{cc} d'acide chlorhydrique; on bouche immédiatement le matras avec un bouchon portant dans son axe un tube recourbé à angle aigu, dont la branche libre doit avoir au moins une longueur de $0^m,60$; on place le matras sur un petit fourneau, et on l'incline suffisamment pour que la grande branche entre dans un ballon à long col de la capacité d'un demi-litre (*fig.* 165).

Le ballon B doit être rempli, jusqu'à la naissance du col, d'une

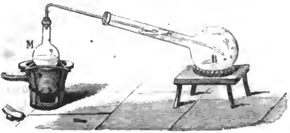


Fig. 165. — Appareil pour reconnaître la richesse du bioxyde de manganèse naturel.

dissolution faible de potasse caustique. On chauffe graduellement le matras M; à mesure que le chlore se dégage, il est absorbé par la dissolution alcaline. Lorsqu'on s'aperçoit qu'il n'y a plus de dégagement, on fait entrer en ébullition le liquide du matras M pour que la vapeur aqueuse expulse tout le chlore et le fasse passer dans le ballon B. On enlève ce dernier pendant l'ébullition, et on en verse le contenu dans une quantité d'eau

suffisante pour former exactement le volume d'un litre ; on procède ensuite à un essai chlorométrique.

On trouve beaucoup d'autres moyens d'essai décrits dans les traités de chimie : celui dont nous venons de parler est le plus simple et le plus généralement employé par les industriels.

ACIDES { MANGANIQUE = MnO^3 = 51,50 ou 643,75.
PERMANGANIQUE = Mn^2O^7 = 111 ou 1387,5.

501 *ter*. **Propriétés et préparation des acides manganique et permanganique combinés avec la potasse.** — Nous avons vu qu'en calcinant du bioxyde de manganèse et de la potasse, on produit du manganate de cette base (KO,MnO^3). Comme on peut obtenir ce sel, même quand la calcination serait faite en vase clos, il est évident que l'oxygène qui fait passer le bioxyde à l'état d'acide ne provient pas exclusivement de l'air. En effet, quand on traite par l'eau le produit de la calcination, le manganate se dissout et il reste de l'oxyde intermédiaire de manganèse (Mn^3O^4). La formation de cet oxyde, dans ces circonstances, suppose un dégagement d'oxygène : or, ce gaz peut, à défaut d'air, déterminer la production de l'acide manganique.

Pour isoler le *manganate de potasse,* on concentre dans le vide de la machine pneumatique la liqueur verte qui provient de l'action de l'eau sur le résidu de la calcination : on obtient ainsi une masse cristalline qui, placée sur de la porcelaine dégourdie, abandonne la potasse qu'elle renferme à l'état de mélange ; d'où des aiguilles prismatiques vertes, isomorphes avec le sulfate de potasse.

Une dissolution aqueuse de manganate de potasse devient rouge si on la fait bouillir ou si on l'étend d'une grande quantité d'eau froide, ou bien encore si l'on y verse un acide ; elle redevient verte si l'on y ajoute de la potasse.

Ces changements, que les anciens chimistes ne savaient pas expliquer, avaient valu au manganate de potasse le nom de *caméléon minéral.* Aujourd'hui, on sait qu'ils sont dus à des transformations chimiques.

Le manganate de potasse (KO,MnO^3), sous l'influence de l'eau chaude, se décompose en *permanganate de potasse*, et en bioxyde de manganèse : le premier reste dissous dans l'eau, et lui communique la couleur rouge, le second se dépose sous forme d'une poudre brune.

$$\underbrace{3KO,MnO^3}_{\text{Manganate de potasse.}} = MnO^2 + 2KO + \underbrace{KO,Mn^2O^7}_{\text{Permanganate de potasse.}}$$

Quand c'est un acide qui agit sur le manganate de potasse, il ne se forme point de bioxyde de manganèse, mais un sel à base de protoxyde. Supposons que l'action provienne de l'acide sulfurique, on aura :

$$\underbrace{5KO,MnO^3}_{\text{Manganate de potasse.}} + \underbrace{4SO^3}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{MnO,SO^3}_{\text{Sulfate de manganèse.}} + \underbrace{3KO,SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{2KO,Mn^2O^7}_{\text{Permanganate de potasse.}}$$

Un excès d'eau froide ne donne pas non plus naissance à du bioxyde. C'est l'oxygène qu'elle tient en dissolution qui détermine la suroxydation du manganate.

Ainsi, l'eau chaude et les acides dédoublent l'acide manganique, mais d'une manière différente. La première fait naître du bioxyde de manganèse, les derniers du protoxyde, tous de l'acide permanganique : l'eau froide ne fait que favoriser la suroxydation.

La dissolution de permanganate de potasse devient verte, avons-nous dit, lorsqu'on y ajoute de la potasse. Ce changement est dû à ce que, sous l'influence d'une base puissante, l'acide permanganique redevient acide manganique, en abandonnant de l'oxygène.

$$\underbrace{KO,Mn^2O^7}_{\text{Permanganate de potasse.}} + KO = \underbrace{2KO,MnO^3}_{\text{Manganate de potasse.}} + O$$

Maintenant que nous savons comment on peut passer d'un acide à un autre, nous allons nous occuper spécialement de la préparation du permanganate de potasse.

On mêle 4 parties de bioxyde de manganèse en poudre fine, avec 3 $\frac{1}{2}$ parties de chlorate de potasse : on dissout, d'un autre côté, 5 parties de potasse caustique dans la plus petite quantité d'eau possible, et l'on y ajoute le premier mélange : on fait sécher la masse, puis on la maintient au rouge sombre pendant une heure ; on la fait bouillir ensuite avec de l'eau dans un ballon de verre. La dissolution est filtrée à travers de l'amiante, ou du verre pilé, ou du coton-poudre, puis elle est concentrée à une faible chaleur. Par le refroidissement elle laisse déposer des cristaux volumineux de permanganate de potasse.

Ce sel, considéré comme un corps oxydant, est d'un emploi très-commode par suite du changement de couleur qu'il éprouve en laissant son oxygène aux substances sur lesquelles il agit. Pour faire comprendre avec quelle facilité il cède son oxygène, on n'a qu'à déposer sur du papier quelques gouttes de sa dissolution; chacune d'elles formera une tache brune due à du bioxyde de manganèse. Le permanganate de potasse se décompose donc, par cela seul qu'il est mis en contact avec un corps dont les éléments (carbone et hydrogène) sont facilement combustibles. Aussi ne doit-on pas filtrer par du papier les dissolutions salines des acides du manganèse.

MM. Cloez et Guignet ont mis à profit la faculté oxydante du permanganate de potasse pour en faire un moyen de combustion du soufre et en même temps un moyen très-commode d'analyse. Ainsi, par exemple, la poudre de chasse mise en ébullition dans un matras, avec un excès de dissolution concentrée de permanganate de potasse, est attaquée de telle sorte que le soufre passe entièrement à l'état d'acide sulfurique, et le carbone à l'état d'acide carbonique. Le permanganate subit une réduction, et met en liberté de l'oxyde de manganèse qu'on dissout, par l'addition d'acide chlorhydrique à la liqueur, et en faisant bouillir pendant quelques minutes. Non-seulement le permanganate de potasse oxyde le soufre libre, mais aussi celui qui est engagé dans des combinaisons non avides d'oxygène. Le sulfure de carbone qui résiste à l'acide azotique fumant est complétement transformé en acide carbonique et en acide sulfurique par une dissolution bouillante de permanganate. L'azote lui-même à l'état de combinaison ne peut lui résister. Le cyanogène, les cyanures, le sulfocyanogène, l'ammoniaque, etc., etc., donnent naissance à du nitre, lorsqu'on les traite à froid par le permanganate de potasse. En somme, ce sel doit être considéré comme le premier des oxydants.

*Une des applications les plus utiles du permanganate de potasse est celle de le faire servir au dosage des matières organiques des eaux (60-d).

Le permanganate de potasse est aussi employé comme réactif de l'eau oxygénée, quand on est sûr de l'absence de toute matière pouvant décolorer la dissolution de ce sel. L'eau oxygénée décolore donc le permanganate de potasse, en dégageant de l'oxygène et en donnant lieu à un dépôt brun de sesquioxyde de manganèse; en même temps l'eau oxygénée se décompose. Cette

réaction constitue une anomalie, comme on en rencontre un si grand nombre dans l'histoire de ce dernier composé. L'anomalie cependant disparaît, si l'on admet la polarité des molécules (63). Le permanganate de potasse est un *ozonide*, l'eau oxygénée est un *antozonide* : on conçoit donc que l'ozone $\overset{-}{O}$ et l'antozone $\overset{+}{O}$, se trouvant en présence, se combinent pour former de l'oxygène normal. Que le permanganate de potasse soit un ozonide, on ne saurait en douter, car si, à l'aide d'acide sulfurique, on réduit ce sel en bouillie, le mélange dégagera de l'ozone $\overset{-}{O}$ pendant très-longtemps. D'un autre côté, il est certain que l'eau oxygénée est un antozonide, car l'ozone la dédouble en oxygène normal et en eau.

Le permanganate de potasse étant employé très-fréquemment dans les analyses volumétriques, nous croyons indispensable de faire connaître le procédé proposé par M. Gregory pour obtenir promptement une dissolution de ce sel.

On broie ensemble, dans un mortier, un équivalent de chlorate de potasse, et 3 équivalents de bioxyde de manganèse; puis avec une dissolution très-concentrée de 3 équivalents de potasse, on en fait un mélange intime qu'on chauffe pendant une heure et demie dans un creuset à la température du rouge sombre. Une fois la masse refroidie, on la traite par l'eau, de manière à obtenir une dissolution concentrée le plus possible, à laquelle on ajoute peu à peu de l'acide nitrique étendu de moitié son volume d'eau, jusqu'à ce qu'elle soit devenue d'un beau violet. Alors, afin d'obtenir le bioxyde de manganèse que la liqueur tient en suspension, on la filtre sur de l'amiante ou du verre en poudre.

Dès que cette dissolution sera titrée, elle pourra servir aux analyses.

Le permanganate de potasse dissous doit être conservé dans des récipients imperméables à la lumière, car autrement il se décompose. Les couleurs primitives elles-mêmes l'altèrent avec des énergies diverses qu'on peut ranger dans l'ordre suivant : bleu, rouge, vert, jaune : les rayons blancs paraissent se placer entre les rouges et les verts. (Hunt).

SEL A BASE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Bien que les sels manganeux offrent beaucoup d'intérêt à cause de leurs applications à la thérapeutique, nous sommes obligé,

vu les limites que nous impose la nature de ces leçons, de nous borner à ne nous occuper que du sulfate de manganèse destiné à la préparation de tous les autres sels de la même base. En effet, si par le sulfate il est aisé d'obtenir le carbonate, il sera également aisé, avec ce dernier produit, de préparer tous les autres sels, sans compter ceux qui peuvent résulter d'une double décomposition ou d'une décomposition directe, en opérant sur le sulfate lui-même : ainsi en faisant dissoudre, par exemple, dans 100 parties d'eau, 60 parties de bromure ou d'iodure de potassium, et 50 parties de sulfate de manganèse desséché à 120°, et en ajoutant à la dissolution 50 grammes d'alcool à 86° centésimaux, il se déposera du sulfate de potasse, et dans la liqueur il ne restera que du bromure ou de l'iodure de manganèse. En versant de l'acide oxalique dans une dissolution de sulfate de manganèse, il se déposera de l'oxalate de manganèse, etc., etc.

SULFATE DE MANGANÈSE.

$MnO,SO^3 = 75,5$ ou $942,25$.

502. **Préparation industrielle du sulfate de manganèse, et caractères de ce sel.** — On laisse en contact, pendant 15 jours au moins, du bioxyde de manganèse aciculaire d'Allemagne finement pulvérisé, avec de l'acide sulfurique concentré. Le mélange pâteux est ensuite introduit dans un petit four à réverbère, semblable à un four à soude, et chauffé au rouge pendant 3 à 4 heures. Lorsque la masse sera refroidie, on la traitera d'abord par l'eau à la température ordinaire, puis par l'eau bouillante, dans une chaudière de fonte recouverte d'un émail de porcelaine : en introduisant successivement, dans la dissolution filtrée, du gaz hydrogène sulfuré, du sulfure de barium et du sulfate de manganèse, on la purifie de l'arsenic, du fer, du cuivre, du cobalt et du nickel qui peuvent s'y trouver.

(Burin du Buisson).

Par l'évaporation, cette liqueur donnera le sulfate de manganèse en cristaux.

Dans les laboratoires, on prépare ce sel en utilisant le résidu de la préparation de l'oxygène au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

M. Ed. Davy a fait connaître un procédé qui donne le sulfate de manganèse en usage dans l'industrie des toiles peintes. On

chauffe de la fleur de soufre avec du peroxyde de manganèse en vase clos ; ou bien on fait bouillir une dissolution aqueuse de sulfate de fer avec un excès de sesquioxyde de manganèse très-divisé, jusqu'à ce que la solution donne un précipité blanc avec le cyanoferrure de potassium. On obtient ainsi, et dans les deux cas, du sulfate de manganèse.

Le sulfate de manganèse est plus ou moins hydraté selon la température à laquelle il a cristallisé : entre 0° et 6° on obtient un sulfate à 7 équivalents d'eau, isomorphe avec le sulfate de fer : les cristaux qui se forment entre 6° et 20°, renferment 6 équivalents d'eau ; 4 seulement s'ils cristallisaient entre 20° et 30°, et un seul équivalent si la cristallisation avait lieu à 120°. On voit donc que le plus souvent le sulfate de manganèse doit être un mélange des deux hydrates à 6 et à 4 équivalents d'eau : cependant l'expérience prouve que presque toujours le sulfate de manganèse du commerce est un sel tétrahydraté.

Le sulfate de manganèse, ainsi que la plus grande partie des sels de ce métal, sont colorés en rose plus ou moins foncé selon le degré plus ou moins élevé d'hydratation : ainsi le sulfate à 7 équivalents d'eau est incomparablement plus rosé que le sulfate monohydratré. Les dissolutions concentrées de bromure et d'iodure manganeux sont rosées, tandis que ces deux composés cristallisés sont incolores parce qu'ils sont anhydres.

La coloration des sels de manganèse tient donc à l'eau d'hydratation de ces sels, et non pas à la présence d'acide permanganique ou d'un sel de cobalt, comme on l'a cru pendant longtemps. (Gourgeu, Burin du Buisson.)

503. **Caractères des sels à base de protoxyde de manganèse.** — Les alcalis produisent dans les dissolutions de ces sels un précipité blanc que l'air brunit ; l'hydrosulfate d'ammoniaque donne lieu à un précipité de sulfure de manganèse couleur chair. Cette dernière réaction est caractéristique. On s'assure que le précipité produit par ce réactif n'est pas masqué par des impuretés, en le traitant par l'acide acétique, qui ne dissout que le sulfure de manganèse : on filtre et on précipite de nouveau. Les dissolutions manganiques acides ne sont pas précipitées par l'ammoniaque. Le prussiate jaune de potasse donne un précipité blanc si le sel est pur. Une goutte de dissolution de potasse dans laquelle on a déposé une très-petite quantité d'une substance manganésifère, donne une tache verte de *caméléon* si on la chauffe fortement sur une lame d'argent. (Ed. Davy.)

FER.

Lors de la découverte de l'Amérique on remarqua que les peuplades les plus sauvages n'avaient pas la moindre idée du fer. Leurs instruments de guerre ou de chasse étaient en bois, en pierre, en os, quelquefois en cuivre ou en or. Rien de plus simple à comprendre, car la nature a pris soin de mettre sous la main ces matières toutes préparées, tandis que le fer se présente rarement à l'état natif; le plus souvent il est engagé dans des combinaisons d'où on ne le peut extraire que par des opérations qui supposent une civilisation avancée. Toutefois, le fer météorique n'est pas extraordinaire, et il n'y a pas longtemps que M. Gradski en a vu à Wolfsmïlhe, près de Thorn, une masse qui pèse au moins 20 000 quintaux métriques.

504. [**Minerais de fer. Essais préalables à leur traitement.** — Bien que les composés ferreux soient très-variés, néanmoins on ne considère comme minerais exploitables que les *oxydes* et le *carbonate*.

Les *pyrites*, qui sont si communes, ne servent pas généralement à l'extraction du fer; le produit serait trop dispendieux et ne serait pas de bonne qualité. Cependant, depuis quelques années, tant en Finlande que dans l'Oural, grâce à M. Nordenskjold, qui a fait intervenir la vapeur d'eau dans le grillage des minerais pyriteux, on tire de ces substances du fer doux d'excellente qualité.

Comme les minerais de fer sont ordinairement mêlés avec des matières étrangères, il est nécessaire de les en séparer; aussi commence-t-on par les soumettre à un traitement mécanique. Plusieurs d'entre eux sortent presque purs, d'autres retiennent encore des impuretés, que l'on désigne sous le nom générique de *gangue*, dont la qualité et la quantité modifient sensiblement la composition du minerai. Il faut donc soumettre celui-ci à un essai spécial, dans le double but d'apprécier la nature de la gangue qu'il renferme, et de reconnaître la quantité et la qualité du fer qu'il peut fournir. C'est le résultat de cet essai qui détermine la marche à suivre pour le traitement définitif.

Si les minerais étaient purs, il suffirait de les chauffer avec du charbon pour les réduire à l'état de métal. On pourrait procéder de la même manière, si la gangue était elle-même fusible, et on n'aurait qu'à marteler la masse métallique encore incandescente pour l'en débarrasser. Mais si la gangue n'était point fusible, il

faudrait la rendre telle ; et on n'y parvient que lorsqu'on connaît sa nature, ainsi que les matières qui peuvent lui communiquer la fusibilité. Le fabricant de fer essaie toujours non-seulement de fondre la gangue, mais aussi de la fondre sans perte de métal.

Supposons que le minerai contienne seulement du quartz (acide silicique); cette espèce de gangue ne pourra fondre que sous forme de silicate de fer ; s'il ne renfermait que de l'argile, celle-ci ne se comporterait pas autrement que le quartz ; elle deviendrait fusible, en se transformant en silicate de fer et d'alumine. Dans tous les cas, il y aurait perte de métal, et pour éviter cela il faut ajouter au minerai impur ce qui est nécessaire pour que la gangue fonde sans que l'oxyde de fer y prenne une part notable.

Les essais préalables doivent donc faire connaître si la gangue est de nature acide, basique ou saline. Dans le premier cas, il faudra y ajouter du carbonate de chaux (castine) ; dans le second cas, une matière siliceuse (herbue) ; enfin, lorsque la gangue est saline, ce sera de la *castine* ou de l'*herbue*, selon sa nature et son degré de fusibilité.

En France, on assortit généralement les minerais de telle sorte qu'il ne faut y ajouter que de la castine pour avoir ensuite un *double silicate alumino-calcaire*.

L'extraction presque complète du fer est donc subordonnée à la formation d'un double silicate d'alumine et de chaux, qui, à dire vrai, est fusible seulement à une température très-élevée : or, dans ces conditions, le fer se combine avec le charbon, passe à l'état de *fonte*, et devient lui-même fusible.

Ainsi les minerais ne peuvent fournir la plus grande partie de leur fer qu'à l'état de fonte, et ils ne donneront directement du fer presque pur qu'à la condition qu'une partie se combine avec la gangue et passe dans la *scorie*.]

505. [**Traitement des minerais.** — On exploite tous les minerais par deux méthodes : l'une exige une haute température, donne presque tout le métal, mais sous forme de *fonte* : c'est la *méthode des hauts fourneaux* ; l'autre n'exige pas une énorme chaleur, et donne seulement une partie du métal, mais assez pur pour être livré au commerce : c'est la *méthode catalane*. En tous cas, le fer ne peut être extrait à l'état de fonte, ou à l'état de métal presque pur, qu'à la condition qu'il se forme un double silicate, qui sera à base d'alumine et de fer dans les forges à la catalane, à base d'alumine et de chaux dans les hauts fourneaux.]

505 *bis*. [**Méthode catalane.** — La méthode catalane est reléguée dans quelques contrées riches en très-bons minerais et en forêts. Telles sont la Corse et les Pyrénées. La production du fer, par cette méthode, dépasse à peine 100,000 quintaux métriques par an, c'est-à-dire environ le trentième de ce que produit la France.

La disposition d'une forge catalane est très-simple. Un creuset quadrangulaire de $0^m,7$ à $0^m,8$ de profondeur est emprisonné dans un massif au-dessous d'une tuyère, dont la direction fait avec l'ouverture du creuset un angle de 35 à 40°. Supposons qu'au commencement de l'opération, cette cavité soit remplie de charbon incandescent, et comblée par deux masses distinctes mais contiguës, l'une de charbon, l'autre de minerai ; la première plus grande que la seconde, et recevant le souffle de la tuyère. A mesure que la combustion marche, la double masse s'affaisse, et on ne remplace que celle du charbon : la gangue de l'autre masse se convertit en un silicate très-ferrugineux, coule dans le creuset et entraîne le minerai déjà réduit (*fig.* 166).

Cependant l'opération n'est terminée que lorsque tout le minerai est descendu dans le creuset sous forme de scorie fondue et de fer réduit : une portion de la première s'écoule par une ouverture pratiquée dans la partie inférieure du creuset, l'autre portion reste emprisonnée dans la masse spongieuse du métal. On porte celle-ci sur une enclume pour la battre avec un puissant marteau appelé *mail*, dont le poids est au moins de 600 kil. : les coups font jaillir la scorie, les cavités se resserrent, leurs parois se soudent les unes aux autres, en un mot le fer est forgé. On n'a plus qu'à le tirer en barres pour le livrer au commerce.]

506. [**Phénomènes chimiques de la forge catalane.** — Voici quels sont les phénomènes chimiques qui ont lieu dans une forge catalane. L'air lancé par le soufflet, convertit en acide carbonique le charbon qui est près de la tuyère : ce gaz rencontre du charbon incandescent, qui le ramène à l'état d'oxyde de carbone : ce nouveau gaz rencontre à son tour de l'oxyde de fer, et le réduit, tandis qu'une partie de ce dernier oxyde échappe à la réduction et se combine avec la gangue pour former le laitier, ou la scorie (silicate double d'alumine et de fer).

Ce procédé est très-simple, mais, en revanche, il ne donne pas tout le fer du minerai, dont une partie entre dans le laitier. Aussi la méthode catalane est-elle appliquée exclusivement aux minerais très-riches.

Il est probable qu'elle fut jadis la seule méthode connue. On rencontre dans l'intérieur de certaines forêts des amas de scories

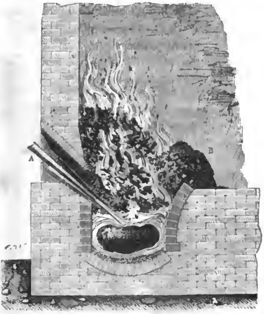


Fig. 166. — Coupe verticale d'une forge catalane.

A tuyère.
C charbon.
B minerai.

très-ferrugineuses, dont on ignore l'origine. Il est à supposer que des sidérurgistes ambulants parcouraient le pays avec leurs forges, et que lorsqu'ils trouvaient du minerai convenable, ils l'exploitaient sur place. Le minerai venait-il à manquer, ils transportaient ailleurs leurs fourneaux et laissaient les scories sur les lieux, comme un témoignage de leur industrie nomade.]

507. [**Méthode des hauts fourneaux.** — L'exploitation des minerais par les hauts fourneaux, ce qui revient à dire par une très-haute température, est adoptée aujourd'hui par toutes les nations civilisées. C'est elle qui constitue réellement l'industrie sidérurgique actuelle, et qui produit les énormes quantités de fer que l'Europe emploie tous les ans.

Un haut fourneau (*fig.* 167) se compose de deux troncs de cône réunis par leur base.

Bien que la forme de ces appareils change selon la nature du combustible employé, leur disposition générale reste toujours la même. Ainsi leur longueur est d'environ 10 mètres, lorsqu'ils sont chauffés par le charbon de bois, et de 20 mètres, lorsqu'ils le sont par le coke : dans un cas, les bases des deux cônes pour-

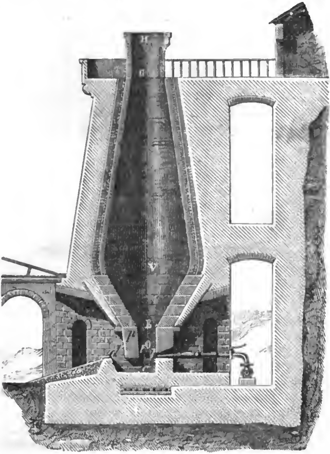


Fig. 167. — Coupe verticale d'un haut fourneau.

ront être plus évasées ; dans un autre, elles s'approcheront davantage de la droite.

G est le gueulard, par lequel on jette le combustible et le minerai dans le fourneau. Il est surmonté par la cheminée H, où sont pratiquées des portes, pour le service du gueulard. GV est

la *cuve*, VE les *étalages* : ces deux troncs de cône sont réunis par un raccordement cylindrique V, qui porte le nom de *ventre*. Au-dessous des étalages se trouve un espace prismatique O, appelé l'*ouvrage* ; il est compris entre les ouvertures t, t' par où débouchent les tuyères et l'extrémité inférieure des *étalages*. La partie *c*, placée au-dessous de tt', porte le nom de *creuset* ; trois de ses parois ne sont que le prolongement des parois de l'*ouvrage* ; la quatrième est formée par une pierre prismatique *d*, appelée *dame*, qui se trouve au-dessous et un peu en avant de la paroi *p* de l'*ouvrage*, paroi qu'on nomme *tympe*. A la *dame* se joint un plan incliné dont nous verrons bientôt l'usage. Telles sont les dispositions d'un *haut fourneau*.

Comment le minerai, introduit par le *gueulard*, arrive-t-il dans le *creuset* à l'état de fonte liquide ?

Nous avons dit que d'ordinaire le minerai ne fond que par suite de l'addition d'un fondant, et que la composition du laitier qui en résulte doit être un silicate multiple à bases terreuses. Or ces sortes de sels ne fondent, en général, qu'à une température élevée : cependant ceux dans lesquels l'oxygène de l'acide est double de celui des bases sont plus fusibles que ceux dans lesquels les bases et l'acide en contiennent la même proportion. On cherche à obtenir le plus fusible de ces deux laitiers lorsqu'on chauffe au charbon de bois, et le moins fusible lorsqu'on chauffe au coke.

Cette différence des capacités et des proportions relatives des hauts fourneaux a besoin d'explication.

Le charbon de bois laisse peu de cendre ; mais elle fond facilement, et ne renferme aucun principe capable d'altérer la qualité de la fonte. Dans ce cas, rien ne s'oppose à ce que l'on ait un laitier parfaitement fusible. Le coke, au contraire, donne souvent beaucoup de cendre renfermant du sulfure de fer [1] ; or, à la température à laquelle se forme le silicate facilement fusible, le sulfure de fer introduit du soufre dans la fonte et la rend de mauvaise qualité. Pour éviter ce grave inconvénient, on ajoute

[1] M. Calvert est parvenu à décomposer le sulfure de fer, soit du minerai, soit du combustible ; de sorte que, le même minerai qui, traité par du coke ordinaire, donnerait une fonte contenant $\frac{6}{1000}$ de soufre, traité par du coke purifié, donne une fonte dont la proportion de soufre ne dépasse pas $\frac{1}{1000}$.

Voici la théorie de son procédé. Sous l'action de la chaleur, le bisulfure de fer passe à l'état de protosulfure : ce produit se trouvant en contact avec du chlorure de sodium, donne naissance à du sulfure de sodium et à du chlorure de fer ; ce dernier corps, sous la double influence d'une haute température et de la vapeur d'eau, se

beaucoup de chaux : il se forme alors un sulfure de calcium qui passe dans la scorie. Mais cette addition rend le laitier moins fusible, et par conséquent il est nécessaire que la température soit bien plus élevée : on est donc obligé de donner une plus grande hauteur aux fourneaux chauffés par le coke, afin d'augmenter les degrés de chaleur par un tirage plus considérable.

Ainsi les hauts fourneaux chauffés au charbon de bois sont moins grands, la chaleur y est moins forte, et les laitiers y sont plus fusibles que dans les hauts fourneaux chauffés au coke.]

508. [**Phénomènes chimiques des hauts fourneaux.** — Si l'on fait abstraction de l'acide silicique et des bases terreuses qui doivent se transformer en laitier, on ne trouve dans un haut fourneau en activité que de l'air (oxygène et azote), de l'oxyde de fer et du charbon : en examinant les produits gazeux qui se forment à différentes hauteurs de l'appareil, on se rend compte des phénomènes qui ont précédé et accompagné la formation du produit définitif, c'est-à-dire de la fonte. C'est ce qu'a fait Ebelmen, dont les principales analyses sont consignées au tableau suivant :

	VOISINAGE de LA TUYÈRE.	A $0^m,67$ au-dessus de LA TUYÈRE.	AU VENTRE.	A LA MOITIÉ de LA CUVE.	AU GUEULARD.
Acide carbonique ..	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone .	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

décompose en oxyde de fer et en acide chlorhydrique : le sulfure de sodium passe dans les scories ou dans les cendres.

Tous ces phénomènes successifs peuvent être exprimés par les équations suivantes :

1° $\underbrace{FeS^2}_{\text{Bisulfure de fer.}} = \underbrace{S}_{\text{Soufre.}} + \underbrace{FeS}_{\text{Protosulfure de fer.}}$

2° $\underbrace{FeS}_{\text{Protosulfure de fer.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} = \underbrace{NaS}_{\text{Sulfure de sodium.}} + \underbrace{FeCl}_{\text{Protochlorure de fer.}}$

3° $\underbrace{FeCl}_{\text{Protochlorure de fer.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Ac. chlorhydrique.}} + \underbrace{FeO}_{\text{Protoxyde de fer.}}$

4° $\underbrace{2FeO}_{\text{Protoxyde de fer.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{Fe^2O^3}_{\text{Peroxyde de fer.}}$

Ce tableau nous permet de suivre la marche ascendante de l'air dans l'appareil, et les phénomènes chimiques qui y ont lieu.

L'air arrive par la tuyère, brûle du charbon, forme de l'acide carbonique, et dégage une grande quantité de chaleur. L'acide carbonique, à mesure qu'il s'élève dans l'ouvrage et dans les étalages, rencontre du charbon incandescent qui le fait passer à l'état d'oxyde de carbone : la température diminue alors, car cette transformation détermine une absorption de chaleur. L'oxyde de carbone rencontre à son tour de l'oxyde de fer assez chaud pour le réduire, et il repasse en partie à l'état d'acide carbonique. Aussi ne trouve-t-on des quantités notables de ce dernier gaz qu'aux deux extrémités de l'appareil : en bas, il résulte de la combustion directe du charbon aux dépens de l'oxygène de l'air ; en haut, de la combustion de l'oxyde de carbone aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de fer.

Suivons maintenant la marche descendante du minerai et du charbon.

Les deux matières sont introduites alternativement dans le fourneau : le minerai commence par se déshydrater ou se dessécher; il traverse un certain espace de la cuve sans s'altérer ; cependant il s'échauffe à mesure qu'il descend ; dès qu'il a atteint une température suffisamment élevée, il est réduit par l'oxyde de carbone ; l'acide carbonique qui provient de cette réduction s'ajoute à celui que dégage la castine en passant à l'état de chaux. Minerai réduit, gangue, fondant et charbon, descendent ensemble et atteignent les étalages ; mais plus ils y pénètrent, plus ils rencontrent une température élevée : c'est alors que la chaux commence à réagir sur la gangue, et que le fer se convertit en fonte en se combinant avec du carbone et un peu de silicium. Or cette fonte, mêlée aux silicates, continue à descendre et arrive dans l'ouvrage. Comme c'est dans cette partie que la température est le plus élevée, le mélange y atteint son maximum de liquidité et tombe dans le creuset. En vertu de leurs densités respectives, la fonte gagne le fond, le laitier surnage et déborde enfin par la *dame*, en sortant du fourneau à mesure que le creuset se remplit.

Tels sont les principaux phénomènes qui précèdent et accompagnent la formation de la fonte. Cependant, tout en conservant leurs caractères, ils peuvent se déplacer, suivant la qualité des minerais, la nature du combustible et la forme des fourneaux ; ainsi la réduction se fait plus près du ventre lorsqu'on chauffe

au charbon de bois, que lorsqu'on chauffe au coke, mais la marche générale des phénomènes est invariable.

A côté de ces réactions principales il en existe d'autres qu'on pourrait considérer comme accessoires.

Il est inutile de se préoccuper des petites quantités d'hydrogène que l'on trouve dans les différentes zones du fourneau ; car ce gaz y est accidentel, et provient de la vapeur d'eau que l'air entraîne à travers les machines soufflantes. On sait que le charbon décompose l'eau à une haute température, et donne naissance à de l'oxyde de carbone et à de l'hydrogène.

D'après ce qui précède, il paraît que l'oxyde de fer est réduit exclusivement par l'oxyde de carbone dans la cuve, et que la silice ne se combine qu'avec les bases terreuses. Toutefois cela ne saurait être vrai qu'en partie; car dans de vastes appareils, les réactions ne sont jamais aussi nettes que dans des tubes ; en outre, tous les minerais ne sont pas également réductibles : ceux qui sont hydratés, ou naturellement poreux et divisés, se réduisent plus facilement que les oxydes compactes et anhydres. Il est donc naturel qu'une portion de l'oxyde de fer échappe à l'action réductive de l'oxyde de carbone, et qu'une autre portion entre dans le laitier : mais l'une et l'autre va être réduite lorsqu'en descendant vers l'*ouvrage*, le charbon, le fer, le laitier et le minerai encore intact se mêlent, se touchent, et subissent la plus haute température de l'appareil. Évidemment, dans de telles conditions, le charbon doit réduire l'oxyde de fer avec lequel il se trouve en contact : au surplus, la réduction de l'oxyde de fer engagé dans le laitier est rendue manifeste par ce fait que tout près des tuyères on trouve beaucoup d'oxyde de carbone, dont la plus grande partie doit provenir de l'action que le charbon exerce sur le laitier du creuset.

Suivant Ebelmen, le minerai perd les $\frac{25}{33}$ de son oxygène dans la cuve, par l'action de l'oxyde de carbone, et perd les autres $\frac{8}{33}$ depuis les étalages jusqu'aux tuyères, par l'action directe du charbon.

Un autre fait mérite encore d'être remarqué : les gaz qui sortent par le gueulard sont très-combustibles, et peuvent, en brûlant, dégager une quantité de chaleur beaucoup plus considérable que celle qui s'est produite dans l'intérieur du fourneau. Admettons, en effet, qu'un litre de vapeur de carbone se transforme complétement, par l'action de l'oxygène, en gaz acide carbonique ; on aura deux litres de ce gaz et 7858 calories. Ces deux

litres en se combinant avec un autre litre de vapeur de carbone, produisent 4 litres d'oxyde de carbone, et rendent latentes 4662 calories; de sorte que la chaleur libre ne sera plus que de 3196 calories. Mais les 4 litres d'oxyde de carbone, en brûlant à leur tour, dégagent 12520 calories. Les gaz qui s'échappent du gueulard pourraient donc produire une somme de chaleur presque deux fois plus grande que celle qui se dégage près des tuyères, si une portion de l'oxyde de carbone n'était ramenée à l'état d'acide carbonique sans effet calorifique. Effectivement, tout l'oxyde de carbone qui se convertit en acide carbonique, en réduisant l'oxyde de fer, ne produit point de chaleur, car s'il donne, de son côté, 6260 calories, l'oxyde de fer, pour se réduire, en absorbe 6216 ? il y a donc compensation.

Dans tous les cas, si les gaz qui sortent par le gueulard ne peuvent pas, en brûlant, fournir toute la chaleur indiquée par le calcul, il n'en est pas moins vrai qu'ils en donnent toujours une quantité considérable. Aussi l'utilise-t-on dans la plupart des usines.

Une des applications de la chaleur perdue des hauts fourneaux est le chauffage de l'air lancé par les tuyères. On a pensé, avec raison, qu'en introduisant de l'air chaud dans le fourneau, la chaleur dans l'*ouvrage* doit atteindre un très-haut degré, et que la fusion doit y devenir plus facile et plus prompte. Mais à côté de ces avantages, incontestables pour le fer de qualité inférieure, on a trouvé des inconvénients pour la préparation du fer de qualité supérieure; aussi, pour cette dernière, y a-t-on complétement renoncé.

Si l'on demandait aujourd'hui à la science de construire un appareil pyrotechnique pour réduire les minerais de fer, cet appareil ne différerait pas de celui qui a été trouvé par la pratique. Qu'y aurait-il à changer? toutes les parties ne sont-elles pas en harmonie avec les phénomènes qui doivent s'y passer? C'est dans l'*ouvrage* que la chaleur doit être le plus forte, parce que c'est là que la scorie et la fonte doivent se liquéfier et que la réduction s'achève : or l'*ouvrage* est étroit relativement au diamètre des autres parties, et l'oxygène des 50 à 80 mètres cubes d'air qui y arrivent à chaque minute, se trouvant condensé et resserré, agit avec énergie et promptitude. Dans les *étalages*, où l'on peut supposer que commence la carburation du fer, le contact du gaz avec le métal n'est pas aussi nécessaire que celui du métal avec le charbon; or l'évasement est une disposition très-bien combinée

pour faciliter le contact de ces deux matières. Enfin, le minerai se réduisant presque en entier dans la *cuve*, on voit combien est rationnelle la forme de cette partie en tronc de cône dont la grande base est en bas : de cette manière le gaz réducteur (l'oxyde de carbone) est forcé à un contact plus intime et plus prolongé avec le minerai sur lequel il doit agir. La science n'a donc rien à changer à la construction des hauts fourneaux ; dès lors elle se borne à la sanctionner.

En résumé, on peut, par la pensée, diviser les hauts fourneaux en quatre zones distinctes :

1° La *zone de distillation ou de dessiccation* où sont expulsées les matières volatiles du combustible et du minerai. Elle est comprise entre le *gueulard* et une certaine profondeur de la *cuve*, profondeur qui varie suivant la nature du combustible employé ;

2° La *zone de réduction* où le minerai est réduit en grande partie : elle s'étend de l'extrémité inférieure de la zone précédente jusqu'au *ventre*;

3° La *zone de carburation* où s'opère la carburation du fer réduit, et son passage à l'état de *fonte* : elle est comprise entre le *ventre* et le bas des *étalages*;

4° La *zone de fusion* où s'opère la fusion complète de la fonte et des laitiers : elle est comprise entre le bas des étalages et le plan des tuyères.

Au bas du creuset est une ouverture qui pendant la fonte est fermée avec un tampon d'argile; elle porte le nom de *trou de coulée* : lorsqu'on veut faire sortir la fonte du creuset, on en retire le tampon et le métal fondu coule dans les cavités creusées dans du sable, où il prend, en se solidifiant, la forme de lingots à section demi-circulaire, et que l'on nomme *gueuses* ou *gueusettes*, selon leur longueur.]

RÉSUMÉ.

499. Le *manganèse* (Mn) est le plus dur de tous les métaux, et il est susceptible d'un beau poli qu'il conserve, étant inaltérable à l'air humide. On l'obtient en faisant agir le sodium sur le fluorure de manganèse.

500. On prépare le *protoxyde de manganèse* (MnO) en chauffant, dans un tube, de l'oxalate de ce même oxyde : à l'état d'hydrate, cet oxyde s'altère par l'action de l'air ; il est isomorphe avec le protoxyde de fer.

501. Le *bioxyde de manganèse* (MnO^2) est un produit naturel, et qui appartient à la classe des oxydes singuliers. On l'obtient artificiellement toutes les fois que l'on verse un hypochlorite alcalin dans la dissolution d'un sel à base de protoxyde de manganèse. Par l'action de l'acide sulfu-

rique, de même que par celle de la chaleur, il dégage de l'oxygène ; chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore, et sous l'action des alcalis, il passe à l'état d'acide manganique.

501 *bis*. Le bioxyde de manganèse sert à la préparation du chlore et de l'oxygène, à la fabrication de la verrerie et à la décoration céramique comme couleur. Son degré de pureté se reconnait en titrant le chlore qu'une quantité connue de bioxyde naturel peut fournir, lorqu'il est chauffé avec de l'acide chlorhydrique.

501 *ter*. L'*acide manganique* (MnO^3) n'existe pas à l'état isolé. Combiné avec la potasse, il prend le nom de *caméléon minéral*. Le manganate de potasse se forme toutes les fois qu'on calcine un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse. Sous les actions oxydantes, le manganate de potasse, qui est vert, passe à l'état de permanganate de potasse (KO,Mn^2O^7) qui est d'un beau rouge : celui-ci, sous l'action des corps réducteurs, redevient vert et passe de nouveau à l'état de manganate.

502. Le *sulfate de manganèse* (MnO,SO^3) est le produit de l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de manganèse. Ce sel présente différents degrés d'hydratation, selon la température à laquelle il a cristallisé. On peut le faire servir à la préparation de tous les autres sels de manganèse. Les composés de protoxyde de manganèse ne sont colorés en rose qu'autant qu'ils sont hydratés.

503. On reconnait un sel de protoxyde de manganèse à la couleur de chair du précipité que produisent les sulfures alcalins dans sa dissolution.

504. On entend par *minerai de fer*, les oxydes naturels et le carbonate de ce métal. Comme ils ne sont jamais purs, on les soumet à des essais préalables avant de les exploiter pour en tirer le fer qu'ils renferment. Les impuretés qui accompagnent les minerais de fer sont de nature acide, basique, et même saline. On les rendra fusibles si elles ne le sont pas naturellement, en y ajoutant ou du carbonate de chaux (*castine*) ou de l'argile (*herbue*). Par ces essais on tend à fixer les moyens propres à faire passer les *gangues*, ou impuretés des minerais, à l'état de double silicate *alumino-calcaire*.

505. La *méthode catalane* n'est applicable qu'aux minerais très-riches, car une partie du fer passe dans les scories. Une *forge catalane* consiste en un creuset dont l'ouverture fait un angle d'environ 35 à 40° avec une tuyère. Le minerai est réduit par le charbon que le vent de la tuyère entretient incandescent.

506. L'air lancé par la tuyère convertit la première portion de charbon qu'il rencontre en acide carbonique ; ce gaz est réduit par le charbon incandescent à l'état d'oxyde de carbone, qui réduit à son tour une partie de l'oxyde de fer du minerai, dont l'autre partie se combine avec la gangue et la rend fusible.

507-508. Un *haut fourneau* se compose de deux troncs de cône de hauteur différente réunis par leur base. Les phénomènes chimiques qui s'y manifestent sont essentiellement les mêmes que ceux de la forge catalane.

XXXVIIIe LEÇON

FER (suite).

SOMMAIRE. — 509. Propriétés des diverses variétés de *fonte*. — 510. Phénomènes chimiques de l'affinage de la fonte. — 511. Affinage de la fonte par le *procédé comtois*. — 512. Affinage de la fonte par la *méthode anglaise*. — 512 *bis*. Conversion de la fonte en fer par le procédé Bessemer. — 513. Caractère du *fer ordinaire*. — 514. Classification des *aciers*. — 515. *Acier naturel* obtenu dans les forges catalanes ou *fer aciéreux*. — 516. Acier naturel obtenu par la décarburation partielle de la fonte ou *acier de forge*. — 517. *Acier de cémentation*. — 517 *bis*. *Acier corroyé*. — 518. *Acier fondu*. — 518 *bis*. Fusion des aciers au four à réverbère par la méthode de M. Soudre — 519. Propriétés génériques de l'acier. — 520. *Acier damassé*, 520 *bis*. — Nouvelles idées sur l'aciération. — 521. Préparation et propriétés du *fer chimiquement pur*. — RÉSUMÉ.

FONTES.

Le résultat immédiat de la réduction des minerais dans les hauts fourneaux est de la *fonte*, c'est-à-dire du fer combiné avec du charbon et du silicium, et renfermant de faibles quantités de phosphore, de soufre, de manganèse et d'arsenic. Il existe plusieurs sortes de fonte qui peuvent être ramenées à deux types : la *blanche* et la *grise*.

509. **Propriétés des diverses variétés de fontes.** — La *fonte blanche* a un éclat métallique, et quelquefois une couleur argentine : sa densité ne dépasse pas 7,85 ; elle est très-cassante, cède au choc du marteau, et résiste à la lime et au foret ; elle fond entre 1050 et 1100°.

La fonte *grise* a une couleur qui varie du noir au gris clair ; sa densité dépasse rarement 7, son point de fusion est à 1200°. Elle se laisse limer, couper au ciseau, forer assez facilement, et reçoit l'impression du marteau. En général, elle contient beaucoup moins de manganèse et plus de silicium que la fonte blanche ; l'une et l'autre contiennent une quantité de charbon qui varie entre 2 et 5 0/0.

La composition des deux fontes étant presque la même, pourquoi l'une est-elle blanche et l'autre grise ? Cette différence tient au mode de distribution du charbon : lorsque celui-ci est associé intimement au fer, et répandu uniformément dans toute sa masse, il lui donne un aspect homogène et argentin : dans ce cas la fonte est blanche ; lorsque le charbon, loin d'être unifor-

mément répandu, se trouve dans le fer sous deux états différents, alors la fonte est grise.

Si l'on attaque de la fonte blanche par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène et une substance volatile de nature azoto-carbonée : l'action terminée, l'on a du chlorure de fer, du chlorure de manganèse, un peu de silice, de faibles quantités d'autres substances, mais point de substance charbonneuse.

Si l'on fait la même expérience avec de la fonte grise, l'hydrogène contiendra aussi une matière volatile azoto-carbonée, mais dans le résidu, on trouvera du charbon en paillettes semblable au *graphite*, mais soluble en partie dans la potasse en dégageant de l'ammoniaque.

Il est donc évident que la fonte grise contient du charbon à deux états différents : en combinaison avec le fer et attaquable par les réactifs ; à l'état de mélange, sous une de ses formes ordinaires. Dans la fonte blanche, au contraire, tout le charbon est à l'état de combinaison.

Ces notions expliquent plusieurs faits.

La fonte blanche fondue et refroidie lentement, devient grise : celle-ci, fondue et refroidie brusquement, devient blanche. Ces transformations sont dues au partage du charbon. Lorsque la fonte blanche fondue se refroidit lentement, une portion de son charbon se sépare, sous forme de graphite ; dès ce moment, l'homogénéité de la masse disparaît. Si la fonte grise fondue et refroidie brusquement devient blanche, c'est que le charbon dissous, ou uniformément suspendu dans la masse liquide, n'a pas eu le temps de se séparer, et la masse a acquis un aspect homogène. De sorte que l'on peut dire, que la fonte, tant qu'elle est liquide, appartient à la variété blanche. On peut dire aussi que le passage d'une variété à une autre se rattache à des conditions de trempe ou de détrempe. Trempe-t-on la fonte grise, on la fait devenir blanche ; détrempe-t-on la fonte blanche, on la fait devenir grise.

Toutefois, la formation des différentes fontes n'est pas toujours subordonnée à ces moyens. Celles qui renferment du phosphore et du soufre restent blanches, même après un refroidissement très-lent. Il en est de même des fontes très-manganésifères ; elles restent toujours blanches, et de plus leur cassure est cristalline, et à larges lames brillantes ; aussi les appelle-t-on *fontes lamelleuses*. La conduite du feu pendant la fonte, la proportion entre

le combustible et le minerai, contribuent également à produire de toutes pièces les différentes variétés de fonte.

On a observé que la fonte grise se rouille et se laisse altérer par l'eau, plus facilement que la fonte blanche. Cela tient probablement à ce que le graphite, se trouvant en contact avec le fer, forme un couple voltaïque qui accélère la décomposition de l'eau, décomposition qui a pour résultat l'oxydation de la partie ferrugineuse de la fonte.

C'est sans doute à cause de la présence du charbon graphitique que la fonte grise entre en fusion plus tard, mais beaucoup mieux que la fonte blanche. Celle-ci passe par l'état pâteux avant de se liquéfier, tandis que l'autre devient liquide tout d'un coup, dès qu'elle a atteint la température nécessaire. Aussi la fonte grise sert-elle de préférence à mouler, tandis que la blanche est réservée pour l'affinage.

Il ne faut pas cependant attacher une importance exclusive et absolue à la couleur des fontes pour en déduire leur composition et partant leurs propriétés, car M. Fremy est parvenu à remplacer dans une fonte grise une quantité notable de charbon par du silicium sans que la couleur ait changé sensiblement.

510. [**Phénomènes chimiques de l'affinage de la fonte.** — Affiner la fonte, signifie la transformer en fer. Le fer n'est que de la fonte très-appauvrie en carbone, en silicium, en manganèse, etc., etc.

Voici au moyen de quelles actions chimiques la fonte se convertit en fer. Le silicium et un peu de fer s'oxydent, sous l'influence de la chaleur, par l'action de l'oxygène de l'air, et constituent un silicate de fer très-basique. Le carbone réduit l'excès de la base de ce silicate, et passe à l'état d'oxyde de carbone. Si dans la fonte il y a du manganèse, il entrera dans le silicate en même temps que l'oxyde de fer ; s'il y a du phosphore, il s'acidifiera et passera à l'état salin. Telles sont les réactions qui ont pour résultat de transformer la fonte en fer.]

511. [**Affinage de la fonte par le procédé comtois.** — On affine la fonte tantôt au charbon de bois, tantôt à la houille. La disposition des fours varie selon la nature du combustible. Lorsqu'on affine au *petit foyer* (*procédé comtois*), c'est-à-dire quand on chauffe au charbon de bois, on se sert de forges qui ont une certaine ressemblance avec les forges ordinaires (fig. 168).

La cavité C est une espèce de creuset quadrangulaire formé de plaques de fer recouvertes d'argile. L'air y est apporté par la

tuyère *t*. Au-devant du creuset se trouve une plaque de fonte *ab* légèrement inclinée. Le foyer est recouvert d'une hotte H munie d'une cheminée. Supposons que la cavité C soit remplie de char-

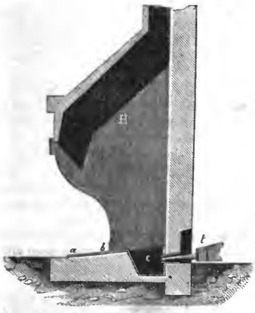


Fig. 168. — Fourneau pour l'affinage de la fonte au petit foyer.

bon incandescent, et que le soufflet fonctionne. La fonte qui doit être affinée est placée sur le charbon, et par conséquent au-dessus de la tuyère : elle entre en fusion, et tombe par gouttes au fond du creuset ; mais, pour y arriver, elle est obligée de traverser le vent de la tuyère. Elle s'oxyde donc à sa surface ; il se forme un silicate basique de fer qui réagit sur le carbone de la fonte, de telle sorte que lorsque celle-ci est réunie au fond du creuset, elle est déjà en partie affinée.

En perdant du carbone, la fonte devient moins fusible, et prend de la consistance : l'ouvrier peut donc la ramener avec le ringard au-dessus du combustible, et par conséquent au-dessus du vent. La fonte, déjà en grande partie décarbonatée, se trouve alors exposée à une nouvelle action oxydante. A ce moment, on augmente tout à la fois le feu et le vent, de sorte que la température puisse fondre le métal. Cela fait, l'affinage est très-avancé, et la matière, devenue encore moins fusible, forme au

fond du creuset des masses spongieuses, dont l'ouvrier n'en fait plus qu'une seule. Après avoir rapproché de la tuyère les fragments qu'il juge n'être affinés qu'imparfaitement, il donne issue aux scories par le trou de coulée : il sort ensuite le fer, le bat avec les ringards, puis le porte sous le marteau. Alors les scories très-fluides, interposées dans le métal spongieux, sont exprimées, et le fer prend ainsi la forme d'un prisme allongé qu'on divise en quatre ou cinq morceaux (lopins) destinés à être transformés en barres.

L'affinage au charbon de bois est donc une opération très-simple soit par la manière de la conduire, soit par la nature des appareils. Dans son ensemble, il rappelle en quelque façon le traitement par la méthode catalane. Toutefois, on y remarque deux phases bien distinctes, résultat de deux fusions successives : pendant la première, la fonte ne subit qu'un affinage partiel ; pendant la seconde, il s'achève presque entièrement. Les ouvriers désignent cette seconde phase par l'expression *avaler la loupe.*

On *avale la loupe* lorsque, pour la fondre de nouveau, on place une seconde fois sur le charbon la fonte à demi affinée : *on fait prendre nature* au fer, quand on expose au vent de la tuyère les fragments dont l'affinage n'est pas complet.

Nous avons dit que la fonte devient moins fusible à mesure qu'elle approche de la nature du fer, parce qu'elle perd du charbon et du silicium ; nous avons encore vu que ce dernier corps passe à l'état de silicate basique de fer (scorie). Une perte est donc inévitable, puisque l'affinage dépend de l'oxydation d'une partie du métal. En effet, par le procédé *au petit foyer*, on n'obtient que 72 à 76 de fer ductile pour 100 de fonte.

512. **Affinage de la fonte par la méthode anglaise. —** *L'affinage à la houille, ou par la méthode anglaise* est en apparence plus compliqué, mais, dans le fond, il se divise aussi en deux phases, et les phénomènes sont les mêmes que ceux de l'affinage précédent.

On commence par placer la fonte sur le coke incandescent, dont la combustion est activée par le vent des tuyères. Cette matière se liquéfie et tombe par gouttes dans le creuset ; comme dans son trajet, elle traverse le vent des tuyères, elle donne lieu aux mêmes phénomènes chimiques que nous avons vus s'effectuer pendant la première phase de l'affinage au charbon de bois. Cependant, la fonte réunie dans le creuset, ayant perdu presque

tout son silicium et à peu près la moitié de son carbone, est tellement liquide qu'on peut la couler; c'est alors qu'on lui donne la forme de plaques. Dans cet état, elle est blanche, aigre et cassante; de nombreuses boursouflures apparaissent dans les couches supérieures, tandis que les parties inférieures sont compactes. Dès lors elle porte le nom de *fine-métal*.

Le fourneau où l'on fait subir à la fonte la première fusion, et qui s'appelle *feu de finerie*, consiste en un creuset rectangulaire, formé avec des caisses en fonte, dans lesquelles circule de l'eau fraîche pour en empêcher la fusion. Le fond du creuset est formé par du sable. Les tuyères qui projettent l'air dans le creuset sont inclinées de telle sorte que leurs axes vont rencontrer les faces

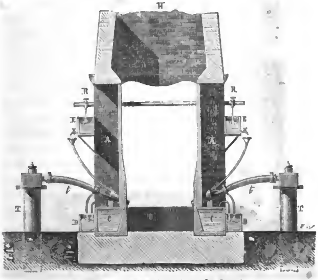


Fig. 169. — Coupe d'un four de finerie.

H cheminée.
A, A bâtis qui supportent la cheminée.
RR tube abducteur d'eau froide.
E, E récepteurs d'eau froide destinée à rafraîchir les tuyères.
t, *t* tuyères.
D, D récepteurs de l'eau qui a rafraîchi les tuyères.
C, C caisses de fonte où circule de l'eau froide.
T, T cylindres par où arrive l'air qui alimente les tuyères.
o creuset.

verticales opposées du creuset à une petite distance de leur arête inférieure. Comme les tuyères sont en fonte, elles ont une double enveloppe, et sont continuellement rafraîchies par de l'eau

courante, ce qui leur permet par conséquent de résister à la haute température du foyer. Le creuset est surmonté d'une cheminée par où s'échappent les produits de la combustion (*fig.* 169).

Par cette première opération, que l'on appelle *mazéage*, ou *finage*, on enlève à la fonte, avons-nous dit, presque tout son silicium; pour lui soustraire la plus grande partie de son carbone, on soumet le *fine-métal* à un traitement spécial dans un four à réverbère, appelé *four à puddler* (*fig.* 170).

Le four à puddler étant chauffé au rouge blanc par la houille, qui se trouve sur la grille *dd*, et qu'on a introduite par *a*, on y répand

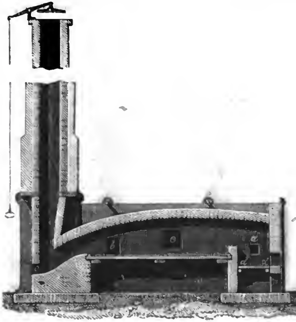


Fig. 170. — Coupe d'un four à puddler.

par l'ouverture *b*, sur la sole, 200 à 250 kil. de fine-métal, auxquels on ajoute environ 50 kil. de scories très-ferrugineuses ou de battitures de fer (*fer oxydé*). Le métal fond promptement, et se recouvre de scories liquides. L'ouvrier, avec un ringard qu'il passe par l'ouverture *c*, brasse le bain jusqu'à ce qu'il reconnaisse que l'affinage est parvenu à un certain point. Il fait alors couler une portion des scories par l'ouverture *o*; il rassemble avec son ringard les parties du fer affiné, qu'il soude les unes

aux autres, et forme plusieurs boules qui sont portées successivement sous le marteau. Pendant la chauffe, le carbone du finemétal réduit une portion de l'oxyde de fer des scories, passe à l'état d'oxyde de carbone, qui brûle et produit de petites flammes bleues. Lorsque les fontes proviennent de fourneaux chauffés au charbon de bois, et quand elles contiennent peu de silicium, on supprime le *mazéage*, et on les soumet immédiatement au *puddlage* : on en fait autant lorsque les fontes sont sulfureuses, car l'expérience a montré que l'affinage augmente dans les fontes la quantité relative du soufre. L'affinage convient surtout aux fontes contenant du phosphore, car elles arrivent au puddlage et se trouvent à peu près débarrassées de cet élément.

512 *bis*. **Conversion de la fonte en fer par le procédé Bessemer.** — Quand on réfléchit sur la marche que l'on suit en général pour transformer la fonte en fer proprement dit, on est frappé de cette circonstance que la fonte en fusion, refroidie à sa sortie du haut fourneau, est refondue au foyer de finerie, puis refroidie de nouveau, après la coulée, pour être ensuite refondue une troisième fois au four de puddlage; c'est-à-dire que, dans cette série complète de traitements, on a perdu deux fois toute la chaleur, deux fois tout le combustible qu'il faut pour liquéfier la fonte.

On se demande alors comment on ne transformerait pas la fonte en fer, par un procédé qui prendrait la fonte liquide à sa sortie du haut fourneau, pour la conserver dans cet état jusqu'à ce qu'elle entrât dans le four à puddler.

M. Bessemer a certainement eu cette pensée lorsqu'il a fait connaître son procédé de fabrication du fer, procédé qui a produit une immense sensation dans le monde métallurgique et que nous allons décrire très-sommairement.

L'appareil de M. Bessemer n'est autre chose qu'un cubilot, c'est-à-dire un vase cylindrique d'un mètre environ de hauteur, garni intérieurement de briques réfractaires, et dont le diamètre intérieur mesure $0^m,55$. Le fond est plein, légèrement déclive vers un trou de coulée. A environ $0^m,05$ au-dessus du fond débouchent dans le four six à sept tuyères disposées sur la périphérie du fourneau et communiquant avec une machine soufflante; leur œil a environ un centimètre de diamètre. A la partie supérieure de l'appareil se trouvent deux ouvertures qui servent à l'introduction de la fonte ainsi qu'au dégagement de la flamme et des scories.

Quand on veut faire marcher l'appareil que nous supposerons parfaitement desséché, on donne le vent à haute pression, et en même temps on coule dans le fourneau environ 300 kil. de fonte liquide provenant directement d'un haut fourneau. Au bout de 5 minutes la pression du vent s'élève à 40 centimètres de mercure. On voit alors une flamme longue accompagnée d'étincelles brillantes s'élancer avec violence. Une ébullition tumultueuse soulève fortement la masse métallique liquide, et des scories s'écoulent par les deux ouvertures supérieures. A ce moment, on remarque une éruption extrêmement vive d'étincelles ferreuses; un peu après l'ébullition s'apaise, et la flamme qui jusqu'alors était jaune, se colore en bleu, et ne tarde pas à redevenir jaune. A cet instant on arrête l'opération, on débouche le trou de coulée, et l'on reçoit dans des lingotières un métal fluide comme la fonte et d'une blancheur éblouissante. C'est du fer. L'opération ne dure que 20 à 30 minutes, suivant la dimension du fourneau et la masse de fonte mise en œuvre.

Dans ce procédé il se réalise un fait remarquable. C'est la fusion du fer. D'où vient cette température que nous ne pouvons atteindre dans nos foyers de traitement? Il faut nécessairement que l'oxygène de l'air qui est lancé dans la masse liquide y trouve un combustible autre que les 4 à 5 centièmes de carbone que renferme la fonte. Ce combustible est le fer lui-même : le déchet de 40 p. 100 le prouve. Mais l'oxyde de fer qui se forme dans le four en sort en grande partie à l'état de scorie ; or la scorie suppose un fondant, qui ne peut être fourni que par les briques réfractaires de l'intérieur de l'appareil, et c'est pour cela qu'un four, après trois à quatre opérations, est complétement dégradé.

Le fer préparé par ce procédé ne peut pas être de première qualité : car on sait que lorsque l'élimination du carbone de la fonte s'effectue avec rapidité, les autres impuretés, soufre, phosphore, arsenic, etc., etc., restent en grande partie; et ensuite, tout l'oxyde de fer qu'il forme dans la masse métallique ne peut être éliminé entièrement, et alors le fer acquiert par cela seul les caractères du *fer brûlé*. En effet, le fer Bessemer n'a pas une texture nerveuse, et ressemble au fer mal puddlé et contenant de l'oxyde de fer.

Maintenant que nous connaissons la manière de transformer la fonte en fer, nous allons examiner les propriétés de ce métal tel qu'il est livré au commerce.

513. **Caractères du fer ordinaire.** — Le meilleur fer est

celui qui offre le plus de dureté possible sans se fendre par le choc : néanmoins, on le désigne généralement par les termes *fer dur* et *fer mou*. Chacune de ces deux espèces offre des avantages particuliers. Pour en donner un exemple : si le fer mou est plus malléable que le fer dur, celui-ci est plus ductile que le fer mou. Le fer puddlé, qui est toujours de qualité inférieure, vu qu'il est mal soudé et rempli de fissures, peut cependant servir à la fabrication des *rails*, parce qu'il est très-dur. Toutefois, quelle que soit la qualité, il peut y avoir des défauts, que nous allons signaler.

D'abord on appelle *fer mou* celui qui, doué d'une texture grenue, présente après le martelage beaucoup de nerf et devient fibreux.

Le *fer dur* est celui qui conserve sa texture grenue malgré le martelage.

Il arrive quelquefois que le *fer mou* se casse à froid, quoiqu'il se plie facilement à chaud. Cela peut provenir de deux causes : ou ce fer contient du silicium, ou bien il a été trop chauffé. Dans le premier cas, le mal est irréparable ; dans le second cas, on rend au fer ses qualités en le forgeant de nouveau.

Dans le *fer dur*, ce même défaut dépend ordinairement de la présence du phosphore ; et lorsque ce métal est cassant à chaud, il faut l'attribuer à la présence du soufre. Dans ce cas, il porte le nom de *fer rouverain*.

Un fer fibreux devient souvent cristallin et perd sa ténacité. Ce changement est la reproduction d'un phénomène général qu'on observe dans les corps qui, se trouvant dans un état moléculaire anormal, tendent à rentrer dans leur état normal. La forme cristalline du fer est le tétraèdre ou l'octaèdre : il est naturel qu'il tende à prendre cette forme lorsqu'il ne l'a pas.

[On doit rapporter à cette tendance la rupture brusque des essieux, des barres et des instruments de fer. Ce qui est remarquable c'est la rapidité du passage d'une forme à une autre. Dans la fabrication de quelques espèces de fer, la barre est laminée ; puis on en forge successivement les deux moitiés. Le forgeage terminé, l'ouvrier donne quelques coups de marteau sur la moitié qui a été forgée la première. Lorsque cette moitié s'est refroidie jusqu'à un certain point, on remarque qu'elle devient immédiatement cassante, et que sa structure est cristalline, bien qu'un instant auparavant elle fût fibreuse.

Si l'on se rappelle que le fer fibreux chauffé au rouge peut

être frappé indéfiniment sans que sa structure change, et que, porté à une température élevée, il perd ses propriétés magnétiques, on pourra entrevoir dès lors la cause immédiate de ces métamorphoses.

La percussion fait vibrer la masse, et les chocs qu'elle reçoit produisent une induction magnétique, et par conséquent la polarité des molécules, polarité qui engendre à son tour la structure cristalline. Les vibrations et le magnétisme semblent donc être les causes immédiates des changements moléculaires du fer; ce qui explique pourquoi les essieux ordinaires se cassent moins vite que les essieux des wagons. Les premiers n'entretiennent qu'une petite quantité de magnétisme, à cause de leur changement fréquent de relation avec le méridien magnétique, de leur absence de rotation et de leur isolement par les rayons des roues. Les seconds (les essieux de wagons) tournent, au contraire, avec les roues, et doivent devenir très-magnétiques pendant leur rotation. Ici donc se rencontrent les deux causes principales : ajoutons que la trop grande rigidité de leur ajustement augmente l'intensité de tous les chocs produits, et hâte par conséquent le résultat dont il est question.]

514. **Classification des aciers.** — Si l'on enlevait à la fonte une partie seulement de son carbone, ou si l'on ajoutait au fer une quantité convenable de cette substance, on aurait ce que l'on appelle l'*acier*. Plus tard on verra combien les idées se sont modifiées à cet égard.

L'acier renferme moins de carbone, d'azote et de silicium que la fonte, et plus que le fer, comme il est facile de le remarquer dans le tableau ci-après.

COMPOSITION MOYENNE DU FER, DE L'ACIER ET DE LA FONTE.

	FER.	ACIER.	FONTE OBTENUE AU CHARBON DE BOIS.	
			GRISE.	BLANCHE.
Fer..............	99,51	99,18	95.00	94,38
Carbone et azote.	0,24	0,71	2,20	2,50
Silicium	0,25	0,05	1,00	0,39
Manganèse..	traces.	traces.	traces.	2,40
Phosphore........	traces.	0,06	0,90	0,33
	100,00	100,00	100,00	100.00

De ce rapprochement entre la composition des trois produits, on conclura que la fonte moyennement affinée, ou un minerai traité convenablement par la méthode catalane, pourraient donner directement de l'acier. On appelle *naturel* l'acier préparé par un de ces deux procédés, pour le distinguer de celui que l'on obtient par la carburation du fer, et qui porte le nom d'*acier de cémentation*. Voilà les deux aciers types : viennent ensuite l'*acier fondu* et l'*acier damassé*, qui ne sont que deux variétés des deux types précédents.

515. Acier naturel obtenu dans les forges catalanes, ou fer aciéreux. — Nous avons vu que dans le traitement du minerai par la méthode catalane, on obtenait directement du fer malléable; cependant, dans certaines régions de la forge, le fer peut se carburer. Ordinairement on le décarbure sur place; mais on peut, en modifiant la conduite de l'opération, le ménager, et en augmenter la production, de sorte que par la méthode catalane on obtient à volonté plus ou moins d'acier.

On y parvient par des procédés dont le but principal est d'éloigner les causes décarburantes. Or, on a vu que, dans l'affinage de la fonte, le carbone est brûlé par l'oxygène de l'oxyde de fer contenu dans les silicates des scories : donc les scories ferrugineuses sont décarburantes; aussi la décarburation sera-t-elle d'autant plus prompte que leur contact avec du fer carburé aura été plus prolongé. Une des principales méthodes à suivre pour avoir de l'acier dans les forges catalanes, c'est précisément de faire couler souvent les scories ferrugineuses, ce qui en abrége ainsi le contact. Un autre procédé, c'est d'avoir beaucoup moins de scories et de mettre beaucoup plus de charbon qu'à l'ordinaire : par ce moyen, on augmente la cause carburante en laissant peu de prise à un effet contraire.

La masse métallique qui sort des forges catalanes n'est jamais de l'acier pur; certaines parties sont formées de fer : mais comme l'acier devient cassant par la trempe, on peut séparer le fer de l'acier en faisant refroidir d'une manière brusque cette masse, que l'on soumet ensuite à quelques coups de marteau bien appliqués.

L'acier provenant des forges catalanes est employé sans affinage préalable, et sert surtout à la confection des armes blanches, des ressorts, des faux, des socs de charrue, et d'autres instruments d'agriculture. Il est connu sous le nom de *fer aciéreux*.

516. Acier naturel obtenu par la décarburation par-

tielle de la fonte, ou acier de forge. — Les fontes avec lesquelles on fait de l'acier sont celles dites fontes manganésifères obtenues aux fourneaux à charbon de bois. Dans l'affinage, le manganèse rend les scories très-fluides, et sert à ralentir leur action décarburante sur la fonte. Les localités où l'on fabrique l'*acier de forge*, c'est-à-dire celui que l'on produit par la décarburation incomplète de la fonte, sont très-nombreuses en Europe ; et comme les procédés, quoique fondés sur les mêmes principes, ne sont pas les mêmes dans toutes les usines, nous nous bornerons à parler sommairement de celui que l'on pratique en France, et spécialement dans l'Isère.

On opère, comme si l'on affinait la fonte au petit foyer, par la méthode comtoise.

On charge sur le contrevent (partie du creuset qui est en face de la tuyère) 1,000 à 1,200 kil. de fonte, avec des scories riches, provenant d'une opération précédente : le charbon de bois est chargé sur la tuyère, puis on conduit la fusion très-lentement ; elle doit durer au moins 8 heures. Il faut que la température soit moins élevée que dans les feux ordinaires d'affinerie, et cependant il est nécessaire que les scories restent bien fluides. D'un autre côté, on a soin de maintenir la fonte à l'état liquide, et de la travailler avec un ringard pour en favoriser la décarburation.

C'est pendant cette période, qui dure environ 6 heures, qu'a lieu l'affinage, qui, d'ailleurs, résulte de l'action des scories riches sur la fonte ; car, étant très-basiques, elles retiennent faiblement une certaine quantité de leur oxyde de fer. Celui-ci réagit sur le carbone de la fonte, et le convertit en oxyde de carbone ; mais alors, si l'on veut s'opposer à ce que la décarburation se complète, il faut porter toute son attention sur le bain ; et quand on s'apercevra que sa surface est sur le point de s'épaissir, ou, en termes d'usine, lorsque la fonte commence à *prendre nature*, on tempérera autant que possible l'action des scories, en y ajoutant du sable quartzeux, et en modérant le jeu de la tuyère. Bientôt c'est le tour de l'acier de *prendre nature*, car il vient former à la surface une croûte spongieuse, dont l'ouvrier fait une loupe qu'il pousse vers le contrevent. Après la première croûte, une seconde se forme, puis une troisième et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'acier ait été enlevé. Chaque loupe est martelée, puis chauffée de nouveau pour être étirée.

D'après ce que nous avons dit sur la fabrication de l'acier

naturel ou de forge, on conçoit que ce produit ne peut pas être homogène; aussi dans une même opération, obtient-on de l'acier proprement dit, du *fer aciéreux*, et du fer. La proportion de ce dernier sera toujours plus grande lorsqu'on opère par la méthode catalane que lorsqu'on traite des fontes.

516. **Acier de cémentation.** — L'acier de cémentation s'obtient en chauffant de bon fer entouré de charbon en poudre dans des caisses de briques réfractaires, qui ont 3 à 5 mètres de longueur, de $0^m,7$ à $0^m,9$ de largeur, et autant de hauteur : elles sont disposées dans un four voûté, de manière que la flamme les enveloppe de toute part. Le combustible est ordinairement de la houille, quelquefois du bois. Pour charger une caisse de cémentation, on commence par mettre dans son fond une couche bien tassée de *cément*, ayant 5 centimètres d'épaisseur [1]. Sur cette couche on range un lit de barres de fer posées sur champ, et espacées d'un centimètre environ, surtout plus courtes que l'intérieur de la caisse, pour que leur dilatation s'opère librement. On répand et on tasse du cément sur ce premier lit, de manière à en former une couche de 15 à 20 millimètres d'épaisseur, sur laquelle on met un second lit de barres. On procède ainsi jusqu'à 15 centimètres des bords, et on remplit la caisse avec du sable quartzeux. Chaque four renferme deux caisses contenant en tout de 15 à 25,000 kil. de fer.

Dans les parois du four, sont ménagés de petits ouvreaux qui correspondent à des ouvertures pratiquées dans les caisses. Par cette disposition, on peut retirer de temps à autre des barres de fer, qui servent de témoins, et permettent de surveiller les progrès de la cémentation. Lorsque les caisses sont assez chauffées pour être rouges, on les entretient à cette température pendant un nombre de jours proportionné à la section transversale des barres et au degré de carburation qu'on veut leur donner. On laisse refroidir lentement le fourneau pour terminer une opération qui dure de 16 à 20 jours.

La surface des barres les mieux forgées devient très-inégale, et se recouvre d'ampoules; ce qui a fait donner à l'acier de cémentation le nom d'*acier-poule*.

L'acier brut, quelle que soit sa provenance, ne peut avoir que des applications très-restreintes. Celui de cémentation, par exemple, n'est guère utilisé qu'à des ressorts de voiture ou à des

[1] Le cément se compose de charbon de bois dur pulvérisé, mêlé souvent à $\frac{1}{10}$ de son poids de cendre et à un peu de sel marin.

objets grossiers. Cela tient à son défaut d'homogénéité. Nous avons déjà fait connaître cette circonstance en parlant de l'acier naturel. On conçoit qu'une barre de fer ne peut s'aciérer uniformément dans toute sa masse ; car elle se cémente, en s'imbibant de charbon de proche en proche, à partir de la surface : or il est évident que ses parties extérieures seront toujours plus carburées que celles du centre ; la surface sera déjà devenue de l'acier, que l'intérieur sera encore à l'état de fer doux.

Il faut donc diminuer autant que possible ces inégalités ; et on y parvient par le *corroyage*.

517 *bis*. **Acier corroyé.** — Pour corroyer l'acier, on compose des trousses avec plusieurs barres d'acier brut, qu'on assortit, en alternant celles qui sont très-aciérées avec celles qui le sont moins. On chauffe ces trousses dans des foyers à tuyères, et on en fait de nouvelles barres. Celles-ci, trempées et cassées, servent, avec leurs fragments, à former de nouvelles trousses qui, après chauffage, seront encore converties en barres. A chaque opération, la masse devient plus homogène, mais elle perd un peu de son carbone ; par suite de cette perte, ses propriétés se modifient si bien que, dans les usines, on répète plus ou moins le corroyage, suivant la nature de l'acier que l'on veut obtenir.

L'*acier corroyé*, et surtout celui qui a été produit par cémentation, est susceptible d'un beau poli, et peut servir à la fabrication des objets de quincaillerie, car il a une texture très-serrée et un grain très-fin. Cependant, il n'est pas encore doué d'une homogénéité parfaite ; aussi se rouille-t-il facilement, et dès que la rouille a commencé, elle se propage bientôt à toute la masse ; en outre, cette sorte d'acier n'a pas une texture assez fine pour servir à la confection d'instruments à tranchant délié. D'un autre côté, l'acier brut de cémentation se prête beaucoup moins au corroyage que l'acier de forge ; d'abord parce qu'il se décarbure plus facilement par suite des nombreuses chaudes qu'il doit subir, ensuite parce qu'il ne perd qu'imparfaitement les solutions de continuité (pailles) produites par la cémentation.

Par la fusion de l'acier on évite ces inconvénients, et on lui donne une homogénéité plus satisfaisante.

518. **Acier fondu.** — Pour avoir de l'acier fondu, on commence par chauffer au coke graduellement, et environ pendant 12 heures, un *fourneau à vent* (*fig.* 171).

La température étant parvenue au rouge sombre, on place dans

ce fourneau deux creusets vides, parfaitement desséchés et munis de leur couvercle. On remplit le fourneau avec du coke, on ouvre complétement le registre *r*, pour qu'au bout d'une demi-

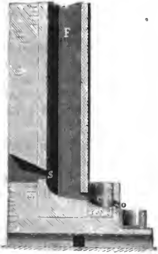


Fig. 171. — Fourneau à vent pour la fusion de l'acier.

heure la chaleur parvienne à son plus haut degré. On charge alors les creusets en introduisant dans chacun d'eux 13 à 14 kil. d'acier brut. La charge faite, on remplit le fourneau de coke, et on fait marcher la chauffe environ pendant 4 heures. Après ce temps, on retire les creusets, et on coule l'acier dans des lingotières. Le plus estimé est celui que l'on fabrique aux Indes, et qui porte le nom d'*acier Wootz*.

L'acier fondu a une texture très-homogène ; il est consacré aux usages les plus délicats de la coutellerie et de la bijouterie ; il sert aussi à la confection des médailles ; mais comme il ne peut supporter le choc du balancier, il faut d'abord le *désaciérer*, en le chauffant, après l'avoir recouvert avec de la limaille de fer : dès que d'acier il est devenu fer, on le frappe au balancier, puis on le convertit de nouveau en acier ; à cet effet, on le recouvre de poussière de charbon, et on le chauffe. Le procédé semblerait plus court si l'on frappait d'abord les médailles de fer, et si on les convertissait ensuite en acier. Mais le fer n'a pas une texture assez homogène pour reproduire, sous la pression du balancier, les empreintes les plus fines. Quand on transforme l'acier en fer, on lui ôte sa dureté, mais on lui laisse sa texture.

518 *bis*. **Fusion des aciers au four à réverbère par la méthode de M. Soudre.** — On fond les aciers quelconques sur la sole concave d'un four à réverbère chauffé par la flamme de la houille ou des gaz combustibles, et sous la protection d'un bain de laitier ou scories qui préserve le métal de l'oxydation.

Ce laitier ne doit exercer aucune action décarburante ou altérante sur l'acier, ne point corroder la sole, ni les parois du four. Les silicates à bases terreuses et multiples, parmi lesquels je citerai les laitiers des hauts fourneaux au bois, provenant de minerais purs et d'une bonne allure, et les débris de verre à bouteilles sont très-appropriés à cet usage.

La forme des fours a beaucoup d'analogie avec les fours anglais pour la fusion des minerais de cuivre.

Les essais de M. Soudre ont été faits sur des masses d'acier de 600 kilogrammes à la fois, et ils ont donné les résultats suivants :

1° L'acier même doux fond facilement sous le bain de laitier.

2° La qualité de l'acier n'est nullement altérée par la fusion.

3° Que des aciers médiocrement carburés peuvent être aisément fondus en 4 heures avec une consommation de deux parties de houille pour une d'acier.

4° Que le même laitier peut servir à plusieurs fusions.

5° Que la coulée s'opère sans difficulté.

6° Qu'un four réfractaire bien construit peut résister à une campagne de 8 jours, ou à 30 fusions.

Le nouveau mode de fusion offre les avantages suivants :

1° Il supprime l'emploi des creusets, et réduit la main-d'œuvre, et en même temps le combustible.

2° Il permet de fondre à la fois 2,000 à 3,000 kilogrammes d'acier dans le même appareil.

3° Il permet d'obtenir à volonté des aciers fondus de la qualité et de la dureté convenables pour l'usage auquel on les destine; ce qui est capital.

4° Les frais de fusion au creuset coûtent en France de 150 à 200 francs la tonne. La fusion au four à réverbère ne coûtera au plus que 60 francs.

519. **Propriétés génériques de l'acier.**— L'acier est brillant, susceptible d'un beau poli, très-ductile et très-malléable. Sa texture est grenue, mais ses grains sont fins et serrés. Sa densité est un peu moindre que celle du fer.

Chauffé au rouge et refroidi peu à peu, il conserve toutes ses propriétés physiques ; mais refroidi brusquement, il devient très-dur et cassant ; c'est alors de l'*acier trempé*. Cette propriété le distingue particulièrement du fer.

La dureté que l'acier acquiert par la trempe est en raison de la célérité du refroidissement et de la différence entre la température du métal et celle du milieu refroidissant. Qu'on suppose, par exemple, une masse d'eau à 30°; si l'on y plonge une lame d'acier chauffée au rouge sombre, celle-ci acquerra une dureté quelconque ; mais si l'on répète l'expérience avec de l'eau à 0°, la lame deviendra plus dure : il en sera de même si, au lieu de refroidir l'eau, on chauffe davantage la lame.

Il est donc prouvé que le degré de la trempe dépend de la température du métal et de celle de son milieu ; mais il dépend aussi de la célérité du refroidissement.

Soient deux masses égales l'une de mercure, l'autre d'eau, ayant la même température. Qu'on y plonge séparément deux lames d'acier pareilles et chauffées également. Celle qui sera plongée dans l'eau deviendra moins dure que celle qui sera plongée dans le mercure, parce qu'elle se refroidira moins rapidement, l'eau étant un mauvais conducteur de la chaleur.

Tous ces faits prouvent que l'on peut communiquer à l'acier divers degrés de dureté, en variant les deux conditions suivantes :

1° Rapidité du refroidissement ;

2° Différence de température entre le milieu refroidissant et l'acier.

Les artisans suivent cette règle lorsque, dans l'opération de la trempe, ils chauffent plus ou moins l'acier, et le plongent tantôt dans un liquide, tantôt dans un autre.

On trempe souvent l'acier par des procédés tout différents. Lorsqu'on chauffe ce métal autant que pour la trempe, puis qu'on le laisse refroidir lentement, il perd sa dureté, redevient ductile et malléable ; en un mot, il se *détrempe* complétement ; mais, à mesure que sa température s'élève, il se manifeste à sa surface une série de teintes dont chacune correspond à un degré déterminé de chaleur, et par conséquent à un degré particulier de détrempe.

Pour donner à l'acier la trempe voulue, quelques artisans commencent par le tremper au maximum de température, puis ils le réchauffent graduellement jusqu'à ce que paraisse la couleur qui désigne la trempe cherchée.

Voici les différentes nuances et les températures auxquelles elles répondent :

TEINTES GRADUELLES QUE L'ACIER TREMPÉ MANIFESTE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.

Jaune paille	+ 220°
Jaune d'or	+ 240°
Brun	+ 255°
Pourpre	+ 265°
Bleu clair	+ 285°
Bleu indigo	+ 295°
Bleu très-foncé	+ 31[illegible]°
Vert d'eau	+ 332°

Pendant longtemps, la propriété qu'a la trempe de durcir l'acier, a été attribuée à des causes toutes mécaniques; et cette opinion était encore corroborée par la faible densité de l'acier trempé. Mais M. Karsten a démontré qu'il existe d'autres causes. Par exemple, le carbone est uniformément réparti dans l'acier trempé ; il en est autrement dans celui recuit ou non trempé. Toutefois, le carbone est à l'état de carbure de fer dans l'un et l'autre cas.

M. H. Caron a remarqué que le même acier, traité par des dissolvants tels que l'acide chlorhydrique, laisse un résidu dont la proportion et la composition varient suivant qu'il est corroyé ou trempé. Ainsi

A	100gr d'acier de cémentation		laissent un résidu	= 1,624
B	—	martelé	—	= 1,243
C	—	trempé	—	= 0,240

COMPOSITION DES RÉSIDUS	A	B	C
Charbon	0,825	0,560	traces.
Fer	0,557	0,445	traces.
Silice	0,242	0,238	0,240

La température qui ramollit le fer fond l'acier. Ainsi les points de fusion de la fonte, de l'acier et du fer sont en rapport avec les quantités de carbone contenues dans les trois matières. Moins il y a de carbone, plus le point de fusion est élevé : c'est pourquoi la fonte est plus fusible que l'acier, et celui-ci plus que le fer.

L'acier chauffé avec du fer perd du carbone ; il en prend, au contraire, si on le chauffe étant entouré de charbon en poudre. Plus il sera carburé, plus il durcira par la trempe ; cependant, au delà de certaines limites, il acquiert beaucoup des propriétés de la fonte.

Les propriétés chimiques de l'acier sont généralement les mêmes que celles du fer. On ne saurait distinguer ces deux matières que par la trempe, et par la tache noire que les acides laissent sur l'acier, qui est plus intense que celle qu'ils laissent sur le fer.

Nous allons expliquer cette différence, et dire tout le parti qu'on en a tiré.

520. **Acier damassé.** — Quand on dépose sur de l'acier une goutte d'acide sulfurique, par exemple, le métal de la surface mouillée se dissout, et le charbon, qui se trouve isolé, manifeste une tache noire : dans les mêmes circonstances, le fer donne lieu à une tache moins vive, parce qu'il contient fort peu de carbone. D'un autre côté, la tache de l'acier ne sera homogène que dans le cas où le carbone se trouvera également distribué dans la masse. C'est d'après cette donnée que l'on fabrique l'*acier damassé* qui, sous le nom de *damas*, nous venait autrefois de l'Orient.

Le damas n'est donc que de l'acier où le carbone n'est pas réparti d'une manière uniforme. Plongé dans un acide, il met à nu le carbone de sa surface et prend l'aspect caractéristique qui le distingue.

On le prépare en fondant 3 kil. de fer avec $\frac{1}{33}$ de graphite, $\frac{1}{33}$ de battitures, et $\frac{1}{14}$ de dolomie qui doit servir de fondant. Quand le creuset commence à s'affaisser l'opération est terminée. Le culot, séparé des scories, est forgé, trempé, poli et, enfin, soumis à l'action d'une substance susceptible de mordre au fer sans toucher au carbone. L'acide sulfurique, le vinaigre, la bière, le jus de citron et le sulfate de fer alumineux sont les meilleurs mordants.

L'Europe fabrique du *damas* de bonne qualité, grâce aux recherches de M. Anozoff, ingénieur civil, recherches qui sont consignées dans l'*Annuaire du Journal des mines de Russie*, et dont on trouve un résumé dans le *Dictionnaire des arts et manufactures*.

On peut encore obtenir de beaux damassés avec de l'acier qui contiendrait de petites quantités de certains métaux, tels que tungstène, molybdène, chrome, platine, etc., etc. Il est bon cependant de faire remarquer que ces métaux sont très-peu attaquables par les acides.

520 *bis*. **Nouvelles idées sur l'aciération.**— On a toujours cru que la cémentation du fer était une carburation directe provenant du contact prolongé du fer et du charbon à une température élevée. Dans les premiers jours d'octobre de 1860, M. Caron annonça que la cémentation du fer ne pouvait se faire que par le concours d'un composé volatil carboné, et que ce composé *était le*

cyanogène ou un cyanure volatil. Dans la pensée de M. Caron, la cémentation restait toujours une carburation, mais l'élément carburant, ou le carbone, avait pour véhicule l'azote. Dans les caisses de cémentation, où en apparence il n'y a que du fer et du charbon, il se forme néanmoins des cyanures à cause des alcalis propres au charbon.

De son côté, M. Fremy pense que l'acier n'est point un carbure de fer, mais un *azoto-carbure de fer*, car si l'on fait agir, dit-il, du gaz d'éclairage sur le fer, on obtient de la fonte, tandis qu'en faisant agir simultanément du gaz d'éclairage et de l'ammoniaque, le fer s'acière aussitôt, et son degré d'aciération varie avec les propriétés relatives des deux gaz. D'ailleurs, quel que soit l'acier du commerce que l'on soumette à l'action de l'hydrogène, il se produit toujours des quantités d'ammoniaque variables selon la nature de l'acier soumis à l'expérience.

Pour M. Fermy, les phénomènes chimiques de la cémentation se résument de la manière suivante :

L'ammoniaque produit d'abord de l'azoture de fer en dégageant de l'hydrogène, qui rend le fer poreux; les gaz hydro-carburés décomposent ensuite l'azoture en agissant par leur hydrogène et par leur carbone; l'excès d'azote se dégage à l'état d'ammoniaque ou de cyanhydrate d'ammoniaque, ce qui augmente encore la porosité du métal, tandis que le carbone vient s'unir à un reste d'azote, et constituer le composé azoto-carboné qui paraît être l'élément essentiel de l'acier.

Mais M. Caron ne peut voir dans cette quantité d'azote tantôt admise, tantôt contestée, et toujours très-faible, la preuve que l'acier soit un composé azoté, puisque certains aciers, et des meilleurs, ne renferment que des millièmes de carbone, et que l'azote ne figure jamais dans les aciers que par des centièmes du poids du carbone, de sorte que c'est le chiffre des cent-millièmes, peut être de dix millièmes, qu'il faudra fixer pour connaître la proportion de l'azote dans les aciers, si l'on parvient à l'y démontrer d'une manière décisive.

Cependant M. Fremy soutient qu'il ne connaît pas un seul acier qui soit formé exclusivement de fer et de carbone, et que tous contiennent des corps qui peuvent jouer, les uns le rôle de carbone, tels sont le silicium et le bore; les autres le rôle de l'azote, comme le phosphore; dès lors la question de quantité de l'azote perd de son importance, puisque cet élément peut être remplacé par ses congénères.

Enfin, M. Chevreul est venu clore toutès les polémiques en déclarant qu'il fallait envisager l'acier en général, non comme un corps défini par la nature de ses parties constituantes, mais comme un *état particulier du fer produit par l'union de ce métal avec des corps dont la nature peut varier*, et c'est ainsi que M. Chevreul, après avoir établi que l'acier est *du fer qui se durcit par la trempe*, distingue :

1° Les aciers formés de fer et de carbone;

2° Les aciers formés de fer, de carbone et d'un troisième corps;

3° Les aciers sans carbone.

Si la vérité tout entière et exclusive n'a pas encore jailli de ce conflit d'opinions si diverses, du moins il en est sorti des expériences remarquables et des résultats inattendus, dont le plus intéressant est sans contredit celui de pouvoir, avec de la fonte commune française, fabriquer en peu de temps et à peu de frais de grandes quantités d'excellent acier. Sans ses idées théoriques préconçues, quelle que soit d'ailleurs leur valeur réelle, M. Fremy n'aurait peut-être jamais rendu un si grand service à son pays.

FER PUR.

$Fe = 28$ ou 350.

Après avoir vu les transformations que subit le fer par son association avec les matières étrangères, considérons-le à l'état chimiquement pur, et tel qu'il doit se trouver dans les composés qui seront étudiés plus tard.

521. **Préparation et propriétés du fer chimiquement pur.** — Le fer le plus pur, mais fabriqué par les moyens que nous connaissons, contient toujours de petites quantités de matières étrangères. Le fer absolument pur ne peut être obtenu que par l'action réductrice du gaz hydrogène sur un oxyde ou un chlorure de fer, préparés artificiellement; ou bien encore en fondant un excellent fer du commerce avec de l'oxyde de fer et du verre pilé : cette dernière substance fait l'office de fondant, l'autre oxyde le carbone, le phosphore et le silicium qui se trouvent dans le métal ordinaire. Les produits fixes de l'oxydation passent dans le fondant, qui abrite le fer de l'action de l'air.

Le fer cristallise dans le système cubique : sa couleur est le blanc d'argent; sa densité est de 7,84. On a remarqué qu'elle diminue si l'on fait passer le métal à la filière, ou au laminoir. Ce fait, quoique étrange, n'est pas cependant unique. Il en est de

même, par exemple, de la porcelaine : plus elle est cuite, moins elle est dense.

Le fer ne fond qu'à la température moyenne la plus élevée que l'on puisse atteindre dans un bon fourneau à vent. A 950° du thermomètre à air, il se ramollit assez pour pouvoir être soudé sur lui-même. Il possède à un haut degré la force magnétique qu'il perd à la chaleur blanche.

L'air sec agit sur le fer à une température élevée : la surface du métal présente diverses nuances à mesure que la chaleur augmente : à 234°, elle devient jaune d'or ; à 250°, violet-pourpre ; à 300°, bleue ; à 400° toute coloration disparaît pour reparaître plus tard, et disparaître encore ; enfin elle redevient bleue quelques instants avant la chaleur rouge, température de l'oxydation.

Le fer se combine avec la plus grande partie des corps simples : avec les métaux pour former des alliages ; avec les métalloïdes pour former des composés, qui prennent leur nom suivant les règles que nous avons expliquées en parlant de la nomenclature. Par le simple contact et sans l'intervention de la chaleur, le fer est attaqué par les halogènes. Aussi a-t-on proposé la dissolution de brôme pour faire l'analyse des fontes, des aciers et du fer. L'action du brôme surtout est tellement énergique, qu'il n'est même pas nécessaire que le métal soit en poudre. Le fer se combine aussi avec l'azote, et donne lieu à un azoture de fer (Fe^5Az) toutes les fois qu'il est mis en contact avec du gaz ammoniac à chaud. Ce composé se forme surtout lorsque le fer est à l'état de protochlorure, ainsi que nous le verrons plus loin.

L'eau n'agit pas sur le fer, mais, avec le concours de l'air, son action est très-prompte ; il en résulte ce que l'on appelle la *rouille*. Si les éléments de l'air n'étaient pas solubles dans l'eau, ou bien si l'air n'était exclusivement formé que d'oxygène et d'azote, le fer ne se rouillerait pas. L'acide carbonique est la cause déterminante de l'oxydation. Il se forme d'abord un carbonate de protoxyde, qui, plus tard, passe à l'état de sesquioxyde : dès qu'un point de la surface du fer est oxydé, ce point, ainsi que nous l'avons vu ailleurs, devient un foyer d'où l'oxydation ultérieure se propage rapidement en vertu d'une action électrique ; car le fer et son oxyde constituent, par leur contact, un couple voltaïque qui détermine la décomposition de l'eau. Dès lors, non-seulement l'acide carbonique de l'air, mais encore l'oxygène de l'eau décomposée, contribuent à oxyder le fer. Ainsi l'acide carbonique, sous l'influence de l'humidité, est la cause ini-

tiale de l'oxydation, et l'électricité en est la cause continuatrice.

L'intervention de l'électricité dans la formation de la rouille explique la présence de l'ammoniaque dans la rouille elle-même. En effet, si l'eau, en se décomposant porte son oxygène sur le métal, son hydrogène se combine avec l'azote dissous dans l'eau et forme de l'ammoniaque.

Suivant M. Kuhlmann, l'extension que prend une tache de rouille serait le résultat d'un emprunt que le métal, en contact avec le peroxyde, fait à ce même peroxyde d'un tiers de son oxygène. Le protoxyde de fer qui provient de cet emprunt, passe à l'état de peroxyde aux dépens de l'oxygène de l'air, de façon que le sesquioxyde est l'oxydant direct, et l'oxygène de l'air est l'oxydant indirect.

Cette succession d'effets montrerait que le peroxyde de fer est dans un état d'équilibre instable et transitoire, tour à tour réduit partiellement, et tour à tour réoxydé.

Quelque ingénieuse que soit cette théorie, et bien qu'elle s'accorde avec certaines propriétés du sesquioxyde de fer, dont nous parlerons bientôt, toujours est-il qu'elle n'explique pas la présence *constante* de l'ammoniaque dans la rouille.

Le fer peut être préservé de l'oxydation au moyen des alcalis, du borax, des huiles siccatives, ou en le recouvrant d'une couche d'étain (fer-blanc), ou de zinc (fer galvanisé), ou bien en ramenant sa surface à l'état d'oxyde salin ou magnétique (FeO, Fe^2O^3). Une légère couche de cet oxyde préserve le métal qu'elle recouvre d'une oxydation ultérieure.

Depuis quelque temps on a essayé de rendre inoxydables la fonte et le fer, en les recouvrant d'une espèce d'émail, ou d'un vernis de nature vitreuse ; et comme on est parvenu à obtenir des ustensiles qui peuvent aller au feu sans que l'enduit qui les recouvre se fendille, on conçoit combien est grand le parti qu'on peut tirer de cette intervention. La tôle dont sont faits les tuyaux de poêle se détériore avec une grande facilité : les vases de fonte ou de fer communiquent aux aliments un goût désagréable, et leur conservation exige de grands soins ; au surplus, tout objet de fer soumis à l'action de l'air et de la chaleur doit nécessairement s'user. Il n'en sera plus de même lorsqu'on aura popularisé l'usage d'enduire d'une couche vitreuse la plus grande partie des ustensiles destinés aux usages domestiques.

Le fer incandescent décompose l'eau et s'empare de son oxygène, en passant à l'état d'oxyde intermédiaire magnétique ; il réduit la plus grande partie des oxydes appartenant aux quatre

dernières sections, et décompose, même à froid, les hydracides dont il remplace l'hydrogène.

Certains acides sont aussi décomposés par le fer, qui s'oxyde aux dépens de leur oxygène. L'acide azotique, qui est de ce nombre, présente dans quelques cas un phénomène assez singulier. Si l'on plonge une lame de fer dans de l'acide azotique ordinaire, une réaction très-vive se manifeste aussitôt ; en transportant cette même lame dans de l'acide azotique fumant, toute réaction cesse ; et quand même on plongerait de nouveau la lame dans le même acide ordinaire, qu'elle décomposait naguère avec tant d'énergie, la réaction n'aurait plus lieu qu'après un certain laps de temps. Le fer est donc devenu *passif* par cela seul qu'il a été plongé dans de l'acide azotique concentré.

Quand on fait cette expérience avec une lame d'acier, la *passivité* se manifeste après 20 à 30 secondes d'immersion, circonstance qui peut servir à distinguer le fer de l'acier. Si dans le même récipient, contenant de l'acide azotique ordinaire, on plonge simultanément une tige d'acier et une tige de fer, et qu'on les fasse communiquer par les deux extrémités émergentes, la tige de fer deviendra passive dès que celle de l'acier le sera devenue de son côté.

L'acier conserve sa passivité partout où celle du fer est détruite. Ainsi, dès que la température de l'acide atteint 40°, le fer devient actif, tandis que l'acier reste passif, même dans l'acide bouillant. Pour que l'expérience réussisse, il faut rendre passif l'acier dans l'acide froid, puis le plonger dans l'acide bouillant. (Saint-Edme.)

Le fer devient encore passif quand on le met en contact avec d'autres liquides, tels que l'acide acétique cristallisable, l'alcool anhydre, l'ammoniaque, les solutions alcalines et le sulfure de potassium. Il paraît que tous ces faits dépendent de la même cause ; car par le contact de ces substances, le fer acquiert des qualités électriques particulières, et perd par cela même sa faculté ordinaire d'agir, et ce qui le prouve, c'est qu'on peut la lui rendre, en le faisant fonctionner, comme pôle négatif, dans un circuit voltaïque.

La nature de ce phénomène une fois connue, on parvient à expliquer d'autres faits qui, pendant longtemps, ont été considérés comme des anomalies. Pourquoi le fer ne décompose-t-il pas une dissolution alcoolique d'azotate de cuivre ? Parce que l'alcool rend passif le cuivre. Pourquoi le fer ne précipite-t-il pas le cuivre dissous dans l'ammoniaque ? Parce que cette dissolution agit sur le fer à la manière de l'alcool.

RÉSUMÉ.

509. L'inégale distribution du carbone dans la *fonte grise* est la cause des différences qu'elle présente comparativement à la *fonte blanche* où le carbone est également réparti dans toute la masse. La fonte blanche est plus dure, plus cassante, plus douce et moins altérable que la fonte grise. Celle-ci se laisse limer, forer, et couper au ciseau.

510. La fonte se transforme en fer parce que, sous l'influence de la chaleur et de l'air une grande partie de son carbone passe à l'état d'oxyde de carbone ; le silicium, le phosphore et le manganèse s'oxydent à leur tour, se salifient et passent dans les scories.

511-512. On affine la fonte en se servant de charbon de bois (procédé comtois), ou de houille (procédé anglais). Quel que soit le combustible, l'opération se divise en deux phases : pendant la première, si on se sert de houille, presque tout le silicium et environ la moitié du carbone sont éliminés ; si le combustible est du charbon de bois, silicium et carbone sont éliminés pour la plus grande partie et simultanément : pendant la seconde phase l'affinage s'achève.

512 *bis*. On peut convertir la fonte en fer sans feu ni combustible, en injectant de l'air comprimé au travers de la fonte liquide dès sa sortie du haut fourneau ; mais le fer préparé de la sorte n'est pas de la meilleure qualité.

513. On désigne le *fer ordinaire* par les qualifications de *mou* et de *dur* : le fer mou, d'abord grenu, devient fibreux par le martelage. Le fer dur conserve sa texture grenue, malgré le martelage. Si le fer mou se casse à froid, c'est qu'il contient du silicium ; le même défaut dans le fer dur constate la présence du phosphore. Le fer dur qui casse à chaud renferme du soufre. De là le nom de *fer rouverain*.

514 à **516**. On appelle *naturel* l'acier qui se forme pendant le traitement des minerais dans les forges catalanes, ou qui provient de la décarburation incomplète de la fonte. L'*acier de cémentation* est celui qui provient de la carburation du fer. L'acier naturel est principalement destiné à la confection des armes blanches, des ressorts et des instruments d'agriculture.

517-518. En chauffant pendant un certain temps des barres de fer entourées de poudre de charbon, on obtient l'*acier de cémentation* qui, par défaut d'homogénéité, n'est utilisé qu'à des objets grossiers. On le rend homogène par le *corroyage*, opération qui consiste à associer, par le soudage, les parties les plus aciérées avec celles qui le sont moins. L'acier corroyé, étant susceptible d'un beau poli, sert à la quincaillerie. L'acier ne devient parfaitement homogène que par la fusion : il est dit alors *acier fondu*, et dans la fabrication de la coutellerie et de la bijouterie il est affecté aux objets les plus délicats.

518 *bis*. D'après les expériences faites sur une grande échelle par M. Soudre, toute sorte d'acier peut être fondue dans des fours à réverbère chauffés par la flamme de la houille ou des gaz combustibles, et sous la protection d'un bain de laitier, qui préservera le métal de l'oxydation.

519. L'acier est moins dense que le fer : par la trempe, il devient cassant. Chauffé graduellement, il prend successivement différentes nuances selon les températures ; il fond quand le fer se ramollit, parce qu'il est plus carburé que le fer ; il est moins fusible que la fonte, car

celle-ci est plus riche en carbone. On distingue l'acier du fer au moyen de la trempe et de la tache noire intense et persistante produite à la surface de l'acier par le contact des acides.

520. L'*acier damassé* est de l'acier qui a subi l'action des acides : ceux-ci dissolvent les particules superficielles métalliques de l'acier, mettent à nu les particules du carbone qui, à cause de leur inégale distribution, produisent l'effet du *damassé*.

520 *bis*. On a toujours cru que l'aciération était une carburation directe. Il y en a qui prétendent que la carburation du fer ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire de l'azote, et que les cyanures sont les principes aciérants les plus énergiques. D'autres croient que l'acier est un azoto-carbure de fer, mais que l'azote y peut être remplacé par le phosphore, comme le carbone peut y être remplacé par le silicium et par le bore.

521. On n'obtient de fer *chimiquement pur* qu'en fondant le meilleur fer ordinaire avec de l'oxyde de fer et du verre pilé, ou en réduisant, par l'hydrogène, le protoxyde ou le protochlorure de fer. Le fer cristallise dans le système cubique ; il est magnétique et ne fond qu'aux plus hautes températures. L'air sec n'oxyde le fer qu'à chaud : l'air humide l'oxyde à froid ; il décompose tous les acides normaux en s'oxydant aux dépens d'une partie de leur oxygène ; il décompose également la vapeur d'eau, dont il met l'hydrogène en liberté.

XXXIXe LEÇON

COMPOSÉS DU FER

SOMMAIRE. — 522. Préparation du *sesquioxyde de fer*. — 523. Propriétés du sesquioxyde de fer. — 524. Action simultanée de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur le sesquioxyde de fer. — 525. État allotropique du sesquioxyde de fer. — 525 *bis*. Sesquioxyde de fer attirable à l'aimant. — 526. Applications du sesquioxyde de fer. — 527. Propriétés du *protoxyde de fer*. — 528. Préparation et propriétés de l'*oxyde de fer magnétique*. — 529. L'*acide ferrique* n'existe pas à l'état isolé. — 530. Propriétés du *bisulfure de fer naturel*. — 530 *bis*. Essai des pyrites pour soufre. — 531. Propriétés de la *pyrite magnétique naturelle;* sa production artificielle. — 532. Préparation et propriétés du *protosulfure de fer*. — 533. Préparation et propriétés du *protochlorure de fer*. — 534. Préparation et propriétés du *sesquichlorure de fer*. — 535. Préparation du *ferrocyanure de potassium* ou *prussiate jaune de potasse*. — 536. Propriétés du prussiate jaune de potasse. — 537. Constitution du prussiate jaune de potasse. — 538. Préparation et propriétés du *ferricyanide de potassium ou prussiate rouge de potasse*. — 539. Nature du bleu de Prusse. — 540. Propriétés du bleu de Prusse. — 540 *bis*. Préparation du bleu de Prusse. — 541. Préparation du *protosulfate de fer*. — 542. Propriétés du protosulfate de fer. — 543. Caractères des sels de fer. — RÉSUMÉ.

Il existe trois combinaisons du fer avec l'oxygène, de proportions différentes, dont deux sont basiques, et la troisième acide.

FeO = Protoxyde de fer.
Fe^2O^3 = Sesquioxyde de fer.
FeO^3 = Acide ferrique.

Les deux oxydes, en se combinant entre eux, forment des *oxydes salins* dont le plus connu est l'oxyde magnétique.

$$(FeO, Fe^2O^3).$$

SESQUIOXYDE DE FER.

$Fe^2O^3 = 80$ ou 1000.

522. **Préparation du sesquioxyde de fer.** — La matière qui donne la couleur rouge ou jaune aux argiles et aux ocres, est le *sesquioxyde de fer* : l'hématite, le fer oligiste, sont encore de ce même sesquioxyde. Dans la nature, on le trouve souvent à l'état d'hydrate : telle est la rouille dont se recouvre le fer plongé dans l'eau ($2\ Fe^2O^3 + 3aq$).

Le moyen le plus expéditif pour préparer le sesquioxyde de fer consiste à verser un excès d'ammoniaque dans une dissolution d'un sel ayant pour base cet oxyde. Il se forme un dépôt jaune rouge qu'on lave avec soin et qu'on calcine ensuite pour chasser les dernières portions d'ammoniaque que l'eau n'aurait pas enlevées : on l'obtient également en calcinant un sel de fer, dont l'acide serait décomposable par la chaleur. Préparé de la sorte, il porte le nom de *colcothar*.

Le meilleur procédé pour obtenir le sesquioxyde de fer anhydre est celui proposé par M. Vogel. Suivant ce chimiste, on prend du sulfate de fer que l'on fait dissoudre dans l'eau en quantité suffisante pour empêcher le sel de cristalliser; on filtre, et on ajoute peu à peu une dissolution concentrée d'acide oxalique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité jaune, qu'on recueille sur une toile et qu'on lave tant que l'eau de lavage est acide. Quand le terme de l'opération est arrivé, on exprime fortement le précipité, et on le place sur une plaque de tôle à bords relevés, pour le soumettre à la chaleur. Vers 200° la décomposition du sel commence; à une température un peu plus élevée, elle s'opère complétement, et l'oxyde rouge se manifeste à un degré de ténuité extrême.

523. **Propriétés du sesquioxyde de fer.** — Le sesquioxyde de fer, préparé par voie humide et desséché dans le vide, ren-

ferme un équivalent et demi d'eau d'hydratation, précisément comme la rouille à l'état anhydre.

Le sesquioxyde de fer est isomorphe avec l'alumine, et la remplace en toute proportion dans les combinaisons. Comme l'alumine, il peut devenir transitoirement soluble dans l'eau par voie de *dialyse*. Fortement calciné, il perd un peu de son oxygène et passe à l'état d'oxyde magnétique. Lorsqu'il a été préparé par voie humide, il est facilement réduit par l'hydrogène : il suffit de l'exposer à un courant de ce gaz sec et de le chauffer légèrement : le fer métallique qui en résulte est tellement divisé qu'il s'enflamme spontanément lorsqu'on le projette dans l'air (*fer pyrophorique de Magnus*).

Pour faire cette expérience, on procède comme si on voulait réduire de l'oxyde de cuivre (p. 430); mais si l'on doit conserver le fer réduit, il faut avoir soin de le laisser se refroidir dans un courant d'hydrogène, et de fermer à la lampe le tube où il se trouve, tube que l'on aura préalablement étranglé (*fig.* 172). Dès

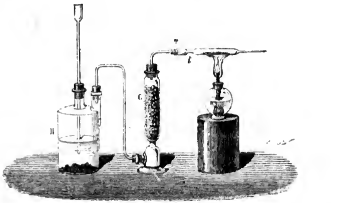


Fig. 172. — Appareil pour la préparation du fer pyrophorique de Magnus.

H source d'hydrogène.
C éprouvette contenant du chlorure de calcium spongieux.
T tube où se trouve le sesquioxyde de fer que l'hydrogène réduira à la faveur de la chaleur de la lampe.
t partie étranglée du tube T.

qu'il sera refroidi, avec deux coups de chalumeau un à l'extrémité effilée, l'autre à la partie étranglée, on le séparera du reste de l'appareil, et alors il sera hermétiquement fermé.

Le charbon et l'oxyde de carbone réduisent aussi le sesquioxyde

de fer : nous en avons la preuve dans le traitement des minerais de fer.

Les substances organiques ramènent avec facilité le sesquioxyde de fer hydraté à l'état de protoxyde ; mais comme ce composé absorbe avec une grande rapidité l'oxygène de l'air, il en résulte nécessairement que le sesquioxyde de fer doit être considéré comme un corps oxydant. Le sesquioxyde de fer fait en quelque sorte fonction de réservoir d'oxygène, en se remplissant aux dépens de l'air au fur et à mesure qu'il se vide au profit de la combustion des corps combustibles.

Les faits qui rendent évidente la propriété comburante du sesquioxyde de fer sont nombreux. On sait par exemple, que les parties des navires qui sont en contact avec des chevilles de fer ou des clous se détériorent avec une rapidité étonnante.

Bien des matières colorantes forment des laques avec le sesquioxyde de fer et le réduisent à l'état de protoxyde de fer en s'oxydant elles-mêmes. C'est même sur cette propriété que M. E. Rousseau a imaginé un procédé de décoloration des jus sucrés. Tous les chimistes savent que le sesquioxyde de fer est réduit promptement par le glucose, et depuis longtemps on a observé qu'après un ou deux lessivages les taches d'encre des tissus de lin ou de coton sont remplacées par des trous. Les impressions en rouille prennent souvent une teinte brune, et comme elles perdent de leur solidité, on les soupçonne d'avoir été brûlées en teinture, quand au contraire elles sont brûlées après avoir été teintes. Lorsque dans les tissus communs fabriqués avec des déchets de coton il se trouve des paillettes de fer provenant des cardes, ce fer se rouille pendant les opérations du blanchiment, et en quatre ou cinq jours l'étoffe est trouée sur les points où la rouille a été déposée. (KUHLMANN.)

Il serait difficile d'expliquer ces faits sans admettre la propriété comburante du sesquioxyde de fer.

C'est grâce à cette propriété qu'on a attribué un rôle très-important au sesquioxyde de fer des terres arables. Aussi M. Thenard lui suppose-t-il la faculté de nitrifier certains acides de nature organique qui se trouvent dans presque tous les sols cultivés, et M. Hervé Mangon attribue à une réduction partielle du sesquioxyde de fer, au profit des acides végétaux de certains sels ferriques des terres arables, la solubilité que ces sels acquièrent, pour redevenir plus tard insolubles à la suite d'une nouvelle suroxydation de la base précédemment réduite. Véritable jeu de

navette qui, suivant lui, ne serait pas directement dévolu au fer, mais à cette substance acide des terres arables qui s'oxyde et se réduit, et qui présente l'image d'une véritable respiration.

Les acides les plus faibles peuvent dissoudre le sesquioxyde de fer, mais seulement lorsqu'il n'a pas été calciné; autrement il n'est attaqué que par les acides énergiques et bouillants; et comme le peroxyde de fer hydraté présente un phénomène d'incandescence lorsqu'on le chauffe graduellement jusqu'au rouge sombre, et devient dès ce moment difficilement soluble dans les acides, il y aurait à se demander si l'état moléculaire du sesquioxyde de fer hydraté ne serait pas différent de celui du sesquioxyde de fer anhydre; en effet, la chaleur spécifique du sesquioxyde calciné est beaucoup plus grande avant le phénomène de l'incandescence qu'après. (M. Regnault.)

Le sesquioxyde de fer hydraté naturel ou artificiel est rapidement transformé en *acide ferrique* lorsqu'il est tenu en suspension dans l'eau alcaline traversée par un courant de chlore. Cette réaction n'a pas lieu au-dessous de 0°, ni à une température de 40 à 50° en présence de quartz ou d'autres substances inertes.

Un courant de gaz ammoniac dirigé sur du sesquioxyde de fer légèrement chauffé à la lampe produit de l'eau et de l'azoture de fer.

524. [**Action simultanée de l'hydrogène et de la vapeur d'eau sur le sesquioxyde de fer.** — Si l'on fait passer séparément sur du sesquioxyde de fer chauffé au rouge des mélanges formés d'un volume de vapeur d'eau avec un, deux et trois volumes d'hydrogène, on obtient toujours du protoxyde de fer (FeO), c'est-à-dire on n'expulse que le tiers de l'oxygène contenu dans le sesquioxyde : mais un mélange formé d'un volume de vapeur d'eau et de quatre volumes d'hydrogène réduit complétement le sesquioxyde à l'état métallique; et si on dirige sur ce métal les trois premiers mélanges, aucune action ne se manifeste.

Il y a donc un parfait équilibre entre l'action inverse de l'eau et de l'hydrogène agissant dans ces diverses proportions sur le fer, ou sur son protoxyde.

Un mélange de volumes égaux de gaz acide carbonique et d'oxyde de carbone produit également du protoxyde de fer, quand on le fait agir sur du sesquioxyde, et il n'altère aucunement le fer métallique. (M. Debray.)]

525. [**État allotropique du sesquioxyde de fer.** — Lorsque

pendant 7 à 8 heures on fait bouillir de l'eau tenant en suspension du sesquioxyde de fer hydraté, on observe que la couleur de l'oxyde, d'abord jaune ocreux, devient rouge-brique, et que la composition de l'oxyde passe de $2Fe^2O^3 + 3HO$ à $Fe^2O^3 + HO$: de plus, quoique hydraté, il n'est qu'à peine attaqué par l'acide azotique concentré et bouillant, et l'acide chlorhydrique concentré ne le dissout plus qu'à l'aide de l'ébullition ou par une digestion très-prolongée. Dans ce nouvel état, il ne présente plus le phénomène de l'incandescence si on le chauffe au rouge sombre, et mis en contact avec un mélange d'acide tartrique et de cyanoferrure de potassium (prussiate jaune de potasse), il ne se transforme pas en bleu de Prusse, comme cela aurait lieu infailliblement avant l'ébullition.

Enfin, lorsqu'on verse de l'acide acétique ou une dissolution étendue d'acide azotique ou chlorhydrique sur l'hydrate ferrique modifié par l'ébullition, et ne contenant pas une trace d'alcali, on voit l'hydrate disparaître à l'instant, et produire une liqueur de la même nuance très-colorée, et paraissant limpide lorsqu'on l'interpose entre l'œil et la lumière, tandis que, vue par réflexion, elle semble tout à fait trouble. Cette liqueur ne possède aucun des caractères communs aux sels à base de sesquioxyde de fer, elle est précipitée par la plus faible trace d'un sel alcalin ou d'un sulfate, et laisse déposer, lorsqu'on la mêle avec de l'acide azotique ou chlorhydrique concentré, un nouveau précipité rouge et grenu qui disparaît par une simple addition d'eau distillée.

Tous ces faits, observés par M. Péan de Saint-Gilles, prouvent l'allotropie du sesquioxyde de fer, et marquent un rapprochement de plus entre ce corps et l'alumine.]

525 *bis*. **Sesquioxyde de fer attirable à l'aimant.** — En outre de la modification dont nous venons de parler, il existe une autre modification qui se manifeste par la propriété qu'a le sesquioxyde de fer d'être attirable à l'aimant lorsqu'il a été préparé par certains procédés particuliers que nous allons signaler brièvement.

Les sels organiques à base de protoxyde de fer, lorsqu'ils sont soumis à une calcination légère, mais soutenue, laissent un sesquioxyde de fer très-pur et très-attirable.

Le bicarbonate de protoxyde de fer préparé par la méthode de M. Sarzeaud [1] ; la rouille, dépouillée par un fort aimant de tout

[1] *Journal de Pharmacie*. Janvier 1860.

ce qu'elle peut renfermer de magnétique; le protoxyde de fer mis en liberté par l'ammoniaque et suroxydé spontanément à l'air, le dépôt ocracé des eaux ferro-carbonatées et l'oxyde ferroso-ferrique artificiel, donnent tous un sesquioxyde attirable à l'aimant dès qu'ils ont été légèrement chauffés, mais assez longtemps pour qu'ils ne renferment plus trace de protoxyde de fer.

Il semble qu'on pourrait expliquer ce phénomène en songeant que toutes ces substances qui deviennent attirables à l'aimant par suite d'une légère calcination, renferment des principes carbonés (sels ferreux organiques, carbonate de fer, dépôts ocracés), ou de l'ammoniaque (rouille, hydrate de protoxyde de fer suroxydé à l'air). Or, dans le premier cas, il peut se former de l'oxyde ferroso-ferrique, dans le second cas de l'azoture de fer : le premier de ces deux composés reste attirable à l'aimant, bien que par une longue calcination il passe à l'état de sesquioxyde, et l'azoture de fer étant, lui aussi, naturellement magnétique, peut communiquer cette propriété à la masse entière dont il fait partie.

Toutefois, si cette explication peut être suffisante pour les composés ferreux-carbonés, tels que les sels organiques, elle suffirait difficilement pour le protoxyde de fer suroxydé à l'air, et ne contenant que $\frac{5}{10000}$ d'ammoniaque. La quantité d'oxyde ferroso-ferrique et d'azoture de fer, que ces $\frac{5}{10000}$ d'ammoniaque pourront former par la calcination, ne rendrait jamais compte de l'énergie avec laquelle la masse entière se laisse attirer par l'aimant, après avoir été légèrement calcinée, et même déflagrée avec le chlorate de potasse.

Quoi qu'il en soit, l'existence d'un sesquioxyde de fer magnétique ne peut être révoquée en doute, et ce qui le caractérise c'est qu'une fois dissous dans un acide, ou soumis à une température très-élevée, il perd à jamais son magnétisme : aussi, n'y a-t-il pas d'exemple que du sesquioxyde de fer pur, tiré d'un sel par voie humide, devienne attirable à l'aimant après une légère calcination.

D'ailleurs il y a une si grande différence entre la densité du sesquioxyde de fer attirable à l'aimant et celle du sesquioxyde normal (ayant été calcinés tous les deux à la même température et provenant l'un et l'autre d'oxydes hydratés) qu'on ne peut pas considérer ces deux composés comme étant identiques. En effet :

	densité.
Colcothar magnétique provenant du protoxyde de fer hydraté suroxydé à l'air	4,102
Colcothar non magnétique ou normal provenant du suroxyde précédent après avoir été dissous dans un acide	4,545

(MALAGUTI.)

526. **Applications du sesquioxyde de fer.** — Sous le nom de *rouge d'Angleterre*, on fait servir le sesquioxyde de fer à polir le verre, les plaques daguerriennes, les métaux en général, et à affiler les rasoirs. Mais pour être approprié utilement à ces différents usages, il faut qu'il ait atteint le degré d'une parfaite impalpabilité. Or, on ne peut arriver à cette perfection que par de nombreux lavages, opérations coûteuses qui en font élever beaucoup le prix. Le procédé de M. Vogel a fait disparaître cet inconvénient (522) : préparé de cette manière, il l'emporte sur celui d'Angleterre, non-seulement par le prix, mais par la qualité. Le sesquioxyde de fer est aussi employé comme couleur vitrifiable.

En Angleterre, on utilise le sesquioxyde de fer que laissent les pyrites qui ont été grillées pour en extraire le soufre, en le mêlant par parties égales avec les résidus de la fabrication de la soude, formés en grande partie d'oxysulfure de calcium ($3CaS + CaO$). Le mélange est réduit en pâte sous des meules, et puis moulé sous des formes quelconques : ces objets deviennent sonores comme de la terre cuite, et lorsqu'ils ont durci par un séjour de plusieurs mois à l'air, ils résistent à l'action de la gelée, surtout lorsque dans les premiers temps de leur consolidation on en a diminué la porosité par la compression. (KUHLMANN.)

PROTOXYDE DE FER.

$FeO = 36$ ou 450.

527. **Propriétés du protoxyde de fer.** — Le protoxyde de fer a une tendance si marquée à passer à l'état de sesquioxyde, qu'à l'instant même où on le met en liberté, en décomposant par les alcalis un sel dont il est la base, il change immédiatement de couleur et passe du blanc au vert, au gris, au bleu, et enfin au jaune. Même quand sa préparation a lieu par voie sèche, il contient toujours un peu de sesquioxyde; il forme alors tantôt l'*oxyde magnétique*, tantôt l'*oxyde des battitures* [1].

[1] On appelle ainsi les écailles noires qui se détachent du fer incandescent, lorsqu'il est frappé avec un marteau. Cet oxyde appartient à la classe des oxydes salins,

Toutefois, d'après M. Debray, on obtient facilement le protoxyde de fer pur en faisant agir à chaud sur du sesquioxyde de fer un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

D'après une ancienne observation de M. Sarzeaud (observation dont l'exactitude a été bien des fois constatée), lorsque le protoxyde de fer hydraté passe à l'état de sesquioxyde en présence de l'air, il se forme toujours de l'ammoniaque. Il est possible qu'il se passe pour le protoxyde ce qui se passe pour le fer métallique lui-même. Leur oxydation se rattacherait, du moins en grande partie, à la décomposition de l'eau.

Le protoxyde de fer mis en liberté par un alcali fixe dans une atmosphère d'oxygène pur, absorbe de ce gaz, mais au lieu de passer à l'état de sesquioxyde, il passe à l'état d'oxyde ferroso-ferrique. (Malaguti.)

Le protoxyde de fer est une base assez énergique; aussi les sels dont il fait partie ont-ils une réaction beaucoup moins acide que celle des sels à base de sesquioxyde. Indépendamment de cette différence, l'action des alcalis sur une dissolution saline contenant les deux oxydes le prouve d'une manière évidente. Si l'on verse par gouttes de l'ammoniaque faible dans une dissolution étendue et chaude de protosulfate et de sesquisulfate de fer, le sesquioxyde se séparera le premier, et tant qu'il en restera une trace dans le liquide, l'ammoniaque ne déplacera pas le protoxyde.

L'eau dissout $\frac{1}{150000}$ de protoxyde de fer. La dissolution a un goût ferrugineux très-prononcé ; elle se trouble en se peroxydant aussitôt mise en contact avec de l'air, et avant la suroxydation elle exerce une réaction alcaline. (M. Bineau.)

Le protoxyde de fer, sous l'influence prolongée de la lumière, décompose lentement l'eau, de l'oxygène de laquelle il s'empare en mettant en liberté de l'hydrogène. (Chevreul.) Sous l'influence combinée de l'eau, des alcalis et d'une chaleur de 100° au moins, le protoxyde de fer réduit les nitrates, et les nitrites en engendrant de l'ammoniaque. (Boussingault.)

Cet oxyde, ainsi que le sesquioxyde, est très-répandu dans la nature. Il est difficile d'analyser une substance minérale ou organique, sans qu'on y découvre du fer oxydé. Les terres arables

mais sa composition paraît varier suivant les circonstances de sa formation. Ainsi, d'après M. Berthier, il serait représenté par la formule $Fe^2O^3,4FeO$. D'après M. Mosander, sa formule serait $Fe^2O^3,6FeO$.

qui ne sont pas en contact avec l'air, renferment du fer à l'état de protoxyde ; celles qui sont exposées à l'action de l'air contiennent du fer à l'état de sesquioxyde : aussi, en exposant à l'air les premières, changent-elles de couleur, car leur fer déjà oxydé absorbe encore de l'oxygène.

OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE, OU OXYDE FERROSO-FERRIQUE.

$FeO,Fe^2O^3 = 116$ ou 1450.

528. **Préparation et propriétés de l'oxyde de fer magnétique.** — On connaît une substance naturelle ferreuse appelée *oxyde magnétique*. Quand elle est cristallisée, elle affecte la forme de l'octaèdre régulier. Par sa composition, elle prend rang entre le protoxyde et le sesquioxyde. En effet, pour un équivalent de fer, elle en renferme un et un tiers d'oxygène. Mais évidemment c'est un oxyde salin formé par la réunion d'une molécule de chaque oxyde.

Nous pouvons le produire à volonté, soit en faisant arriver de la vapeur d'eau sur du fil de fer incandescent, soit en décomposant par la potasse une dissolution d'équivalents égaux des deux sels, l'un à base de protoxyde, l'autre à base de sesquioxyde.

Préparé par ce dernier procédé, il est à l'état d'une poudre noire attirable par l'aimant, et qui peut fondre à une haute température sans se décomposer. Déflagré avec du chlorate de potasse, ou grillé légèrement, mais assez longtemps pour qu'il passe à l'état de sesquioxyde de fer, il conserve la propriété d'être attirable à l'aimant, propriété qu'il perd dès qu'il se combine avec un acide. (MALAGUTI.) Traité par les acides puissants, l'oxyde magnétique s'y dissout, et lorsqu'il est mis en liberté par les alcalis, on le retrouve avec toutes ses propriétés primitives.

Pour que cette expérience réussisse, il est nécessaire que la dissolution acide de l'oxyde magnétique soit versée dans la dissolution alcaline : si l'on faisait le contraire, il pourrait arriver que le sesquioxyde de fer, qui est une base moins forte que le protoxyde, se déposât le premier, et que par cela même le type de l'oxyde salin se détruisît, du moins en grande partie.

En sa qualité d'oxyde salin, il ne peut former de sels particuliers. Dissous par les acides et évaporé, il produira toujours un mélange de deux sels.

Il est utile de connaître cet oxyde intermédiaire, parce qu'il

est très-répandu. C'est peut-être à sa présence qu'est due celle du protoxyde signalée dans la plus grande partie des matières naturelles. En outre, il est le meilleur des minerais [1]. Enfin, l'aimant naturel en est formé presque entièrement.

ACIDE FERRIQUE.

$FeO^3 = 52$ ou 650.

529. **L'acide ferrique n'existe pas à l'état isolé.** — La troisième combinaison du fer avec l'oxygène n'est connue que par les travaux de M. Fremy. Elle existe seulement en combinaison avec les bases : dès qu'on veut l'isoler, elle se décompose en sesquioxyde de fer et en oxygène.

L'*acide ferrique* établit un rapprochement de plus entre le fer et le manganèse. Ces deux métaux se ressemblent notablement par leurs propriétés chimiques. En effet, ils s'accompagnent partout ; et il est rare qu'on ne trouve pas un peu de manganèse là où il y a du fer. On se demandait pourquoi de ces deux métaux le manganèse seul pouvait s'acidifier. M. Fremy a répondu à cette question par la découverte de l'acide ferrique à l'état de ferrate de potasse.

On obtient le *ferrate de potasse* en projetant dans un creuset chauffé au rouge un mélange d'azotate de potasse et de limaille de fer ; ou bien encore, en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution alcaline tenant en suspension du sesquioxyde de fer hydraté.

La dissolution de *ferrate de potasse* est d'un beau rouge. On en sépare le sel, sous la forme d'une poudre noire, en y ajoutant beaucoup de potasse, substance dans laquelle le ferrate est insoluble. On dessèche celui-ci sur une brique.

COMBINAISONS SULFURÉES DU FER.

La série des combinaisons sulfurées est encore plus nombreuse que celle des combinaisons oxydées : elle comprend au moins sept termes, qui sont :

1° Le sous-sulfure de fer	Fe^3S
2° Id................................	Fe^2S
3° Le protosulfure de fer..	$Fe\,S$

[1] Le fer de Suède doit sa supériorité à ce qu'il est tiré d'un minerai magnétique.

4° Le sesquisulfure de fer.............	Fe^2S^3
5° Le bisulfure (pyrite martiale)......	$Fe\,S^2$
6° La pyrite magnétique..............	Fe^7S^8
7° Le persulfure de fer................	$Fe\,S^3$

Trois de ces composés doivent fixer notre attention : *la pyrite martiale, la pyrite magnétique*, et *le protosulfure*: les deux premiers, parce qu'ils sont très-répandus dans la nature; le dernier, parce qu'on a l'occasion de le préparer fréquemment dans les laboratoires.

BISULFURE DE FER NATUREL.

$FeS^2 = 60$ ou 750.

530. **Propriétés du bisulfure de fer naturel.** — Sous les noms de *pyrite jaune, ou fer sulfuré cubique*, et de *pyrite blanche ou pyrite prismatique*, il existe une combinaison naturelle formée d'un équivalent de fer et deux de soufre. La pyrite prismatique est moins commune que l'autre. Cette dernière est tellement pure qu'elle fait feu au briquet. Sa densité est 5,0. On en trouve que l'air n'altère pas, tandis que certaines variétés absorbent l'oxygène, et se convertissent en sulfate de fer. La pyrite prismatique est une des plus altérables. C'est à sa présence dans les schistes houillers que l'on attribue les incendies spontanés qui éclatent dans certaines mines. Sa densité est 4,74.

Il est remarquable qu'il existe le même rapport entre les densités des deux pyrites, et les densités des deux soufres octaédrique et prismatique. (Wöhler.) En effet,

5,0	:	4,74	::	2,066	:	1,962
Pyrite cubique.		Pyrite prismatique.		Soufre octaédrique.		Soufre prismatique.

La pyrite de fer devient magnétique lorsqu'on la fond en vase clos, et elle perd en même temps une certaine quantité de soufre : chauffée à l'air libre, elle s'oxyde et passe à l'état de sulfate ; ce sel se décompose à son tour, et on n'a pour résidu que du sesquioxyde de fer (colcothar).

530 *bis*. **Essai des pyrites pour soufre.** — On retire des pyrites la plus grande partie du soufre qu'absorbe la fabrication de l'acide sulfurique. Il importe donc de doser ce principe aussi bien avant qu'après le grillage. Voici un procédé proposé par M. Pelouze.

On mêle exactement dans un mortier de porcelaine 1 gramme de pyrite porphyrisée, 5 grammes de carbonate de soude pur et sec, 7 grammes de chlorate de potasse, et 5 grammes de sel marin fondu. On introduit ce mélange dans une cuillère à projection, et on l'expose graduellement, pendant 8 à 10 minutes, au rouge sombre.

Lorsque le mélange est à peu près refroidi, on l'agite avec de l'eau distillée chaude; on enlève la dissolution au moyen d'une pipette, et on la filtre. On renouvelle ce lavage cinq à six fois, et en dernier lieu, on fait bouillir le résidu dans la cuillère même avec de l'eau. On la reçoit sur un filtre, et on la lave encore à l'eau bouillante.

La dissolution et les eaux de lavage sont en dernier lieu neutralisées par l'acide sulfurique normal, selon la méthode alcalimétrique de Gay-Lussac (400 *bis*).

Quand il s'agit de pyrites grillées, il faut supprimer le chlorure de sodium.

Il importe que les pyrites soient toujours porphyrisées et intimement mêlées avec les autres ingrédients. Le soufre de la pyrite passe à l'état de sulfate de soude, la portion de cette base qui reste libre sert à mesurer alcalimétriquement le soufre recherché.

PYRITE MAGNÉTIQUE NATURELLE.

$5FeS + Fe^2S^3 = 324$ ou 4050.

531. **Propriétés de la pyrite magnétique naturelle : sa production artificielle.** — La *pyrite magnétique naturelle* se présente sous la forme de prismes hexaèdres réguliers. On l'appelle magnétique, car elle agit sur le barreau aimanté : elle a la couleur du bronze ; sa composition n'est pas constante, mais souvent elle est formée de 7 équivalents de fer et 8 de soufre.

D'après M. Gustave Rose, sa véritable formule serait :

$$5FeS + Fe^2S^3.$$

D'autres chimistes pensent que c'est une combinaison de protosulfure et de bisulfure, ou du moins un composé de 3 molécules de fer, et de 4 molécules de soufre. (Wertheim, H. Deville.)

On peut l'obtenir artificiellement en faisant chauffer jusqu'au rouge blanc une barre de fer que l'on plonge dans un creuset

rempli de soufre fondu : la pyrite magnétique se réunit au fond du creuset.

PROTOSULFURE DE FER.

$FeS = 44$ ou 550.

532. **Préparation et propriétés du protosulfure de fer.** — Le sulfure de fer provenant de la calcination d'un mélange, en proportions convenables, de pyrite martiale et de charbon, a la même composition que celui que l'on précipite, par l'hydrosulfate d'ammoniaque, d'une dissolution d'un sel à base de protoxyde de fer. L'un et l'autre a pour formule FeS. On peut aussi préparer ce même protosulfure, en chauffant, en vase clos, un mélange de soufre et de fer en lames minces.

Le *protosulfure de fer*, préparé par voie sèche, est cassant et a un reflet métallique : préparé par voie humide, il est noir, pulvérulent, et absorbe l'oxygène de l'air avec une extrême facilité.

Si l'on expose à l'air du sulfure de fer humide, qui est noir, en peu de temps sa surface devient blanchâtre, plus tard elle jaunira. Ce changement tient à ce que le sulfure, en subissant l'action de l'air, se transforme en sulfate de fer, et celui-ci, sous l'influence de la même action, se suroxyde, et passe à l'état de sous-persulfate.

Le soufre et le fer en limaille se combinent ensemble à la température ordinaire, lorsqu'ils sont suffisamment humectés. La réaction est si énergique que le mélange s'échauffe d'une manière notable [1]. Quand on opère sur d'assez fortes masses, la chaleur est telle qu'elle peut occasionner des incendies. C'est par ce fait, et par l'expérience suivante, que Lémery crut expliquer la cause des volcans. Il enterra un mélange humide de soufre et de fer : au bout d'un certain temps, la terre se déchira, et il en sortit des flammes. Il est évident que cette explosion fut produite par la tension de la vapeur d'eau, tension qui fut assez grande pour briser l'enveloppe. Le sulfure de fer déjà très-chaud lancé dans l'air, brûla avec incandescence et toutes les apparences de la flamme. Depuis lors on appela le sulfure de fer *volcan de Lémery* ; dénomination qui fut abandonnée du temps de Lavoisier.

[1] Dans les laboratoires on se sert souvent de ce mélange pour préparer l'hydrogène sulfuré ; mais dans ces circonstances, ce gaz n'est jamais pur : il contient toujours de l'hydrogène provenant de la portion du fer qui a échappé à l'action du soufre.

Dans les cours publics on fait une expérience qui, si elle ne représente pas le volcan de Lémery, du moins montre que le mélange de soufre, de fer et d'eau s'échauffe considérablement.

On introduit dans un flacon d'un demi-litre un mélange de limaille de fer et de soufre, humecté, et on bouche le flacon avec un bouchon de liége portant un tube ouvert. Au bout de quelque temps on voit sortir par le tube une gerbe de vapeur, qui montre la haute température du mélange.

Quand on fait arriver du chlore dans une dissolution alcaline tenant en suspension du sulfure de fer, le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, tandis que le fer reste indissous sous la forme de sesquioxyde : seulement après l'acidification complète du soufre, l'oxyde de fer se dissout à son tour, en devenant acide ferrique. (M. Rivot.)

COMBINAISONS HALOGÉNIQUES DU FER.

Les combinaisons halogéniques du fer sont trop nombreuses pour qu'on les passe en revue une à une : d'ailleurs, au point de vue chimique, elles offrent peu d'intérêt. Leur composition correspond à celle des deux oxydes. Il existe donc un *protochlorure* et un *sesquichlorure de fer*, un *protobromure*, un *sesquibromure*, etc., etc. La méthode de préparation est la même pour tous. Lorsque du fer en excès sera mis en contact avec l'élément halogène, ou avec son hydracide, on aura la combinaison au premier degré. Si c'est l'élément halogène qui est en excès, la combinaison sera au degré supérieur. Quelques-uns de ces composés (le protoiodure de fer, par exemple) sont employés en médecine.

PROTOCHLORURE DE FER.

$FeCl = 63,5$ ou $793,75$.

533. **Préparation et propriétés du protochlorure de fer.** — En faisant passer du gaz chlorhydrique sur des fils de fer portés au rouge, et contenus dans un tube de porcelaine, il se forme du *protochlorure de fer*, qui va se condenser, sous forme d'écailles brillantes, dans la partie froide du tube.

Par voie humide, on l'obtient en cristaux verdâtres qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique, et contiennent 4 éq. d'eau ($FeCl + 4aq$).

A l'état anhydre, il est volatil, légèrement jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et renferme :

Fer	44
Chlore	56
	100

Lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sec sur du protochlorure de fer anhydre chauffé au rouge vif, il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque, et une substance que l'eau décompose en ammoniaque et en oxyde de fer.

Après l'opération on trouve pour résidu une masse boursouflée et en partie fondue, d'aspect grisâtre, et souvent métallique : ce corps est l'*azoture de fer* (Fe^5Az) qui résiste à la température du rouge vif, mais qui se décompose avec la plus grande facilité, lorsque chauffé légèrement il est exposé à un courant d'hydrogène.

SESQUICHLORURE DE FER.

$Fe^2Cl^3 = 162{,}5$ ou $2031{,}25$.

534. **Préparation et propriétés du sesquichlorure de fer.** — On obtient le *sesquichlorure de fer anhydre* en faisant passer un excès de chlore sec sur du fer porté au rouge dans un tube de porcelaine.

Les deux corps se combinent avec incandescence, et le sesquichlorure qui en résulte se sublime en tables cristallines d'un éclat semi-métallique. En dissolvant le sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, ou du fer dans l'eau régale, et en concentrant la dissolution, on obtient des lames rhomboédriques d'un beau jaune de sesquichlorure de fer hydraté, dont voici la formule, suivant M. Wittstein :

$$Fe^2Cl^3 + 6aq.$$

Le sesquichlorure de fer anhydre est volatil, très-déliquescent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; la vapeur d'eau le fait passer à l'état de sesquioxyde de fer cristallisé, ou *fer spéculaire* ; ce qui fit supposer à Gay-Lussac que ce dernier produit se forme autour des volcans par suite de la même réaction.

Mais des expériences de M. H. Deville ont montré qu'il est inutile de faire intervenir l'action de la vapeur d'eau concurrem-

ment avec l'acide chlorhydrique pour expliquer la formation du fer spéculaire des volcans : en effet, si on fait arriver un courant lent et régulier de gaz chlorhydrique dans un tube en porcelaine chauffé au rouge vif, et dans lequel se trouve du sesquioxyde de fer amorphe, celui-ci est entièrement transformé en fer oligiste semblable, par sa forme, son irisation et son éclat, soit au fer oligiste de l'île d'Elbe, soit au fer spéculaire des volcans.

C'est que parmi les matières gazeuses qu'on rencontre dans la nature, il en est quelques-unes qui sont des *agents* minéralisateurs, et qui, sans se fixer sur aucune des substances qu'elles touchent, les transforment, ou les transportent en les transformant en espèces minérales absolument semblables à celles que la nature nous offre (303 *bis*).

On trouve dans le sesquichlorure de fer :

Fer....................	34,46
Chlore.................	65,54
	100,00

On a préconisé le sesquichlorure de fer comme un hémostatique par excellence. (Pravaz.) D'après un grand nombre d'expériences, il paraît que ce composé est sans aucun danger comme médicament à l'intérieur et à l'extérieur, et qu'il est un très-bon modificateur thérapeutique des membranes muqueuses dans les catarrhes bronchiques, les blennorrhagies, les leucorrhées, etc., etc. (Deleau.)

On l'a également préconisé pour combattre la diphthérite, les angines couenneuses et le croup, administré à haute dose et à l'intérieur. (Aubrun.)

Le sesquichlorure de fer étendu de 4 à 5 pour 100 d'acide chlorhydrique, peut remplacer l'acide azotique dans la pile de Bunsen ; et si au lieu de l'acide sulfurique on emploie une dissolution concentrée de sel marin, on obtient un courant plus faible que celui fourni par la pile ordinaire de Bunsen, mais plus constant que celui de la pile de Daniell. (Buff.)

CYANURES DE FER.

Le cyanogène se rapproche tellement des corps halogènes, qu'il doit se combiner avec le fer d'après les mêmes lois. En effet,

on connaît un *protocyanure* et un *sesquicyanure de fer*, dont la composition correspond à celle des deux chlorures et des deux oxydes. Il existe même un *cyanure de fer salin*, par analogie avec l'oxyde de fer magnétique.

Ces cyanures, par eux-mêmes, ne méritent pas une étude spéciale. Mais il en est autrement lorsqu'ils se combinent avec d'autres cyanures métalliques. Ils forment alors des produits fort importants, non-seulement à cause de leur emploi dans les laboratoires et dans l'industrie, mais aussi par leur intérêt scientifique. On examinera spécialement ceux qui portent le nom vulgaire de *prussiate de potasse* (jaune et rouge) et de *bleu de Prusse.*

FERROCYANURE DE POTASSIUM, OU PRUSSIATE JAUNE DE POTASSE.

$K^2,FeCy^3 + 3aq = 211,28$ ou 2641.

535. **Préparation du ferrocyanure de potassium, ou prussiate jaune de potasse.** — Nous avons vu qu'à Newcastle MM. Possoz et Boissière fabriquent des quantités considérables de cyanure de potassium, en faisant agir l'azote sur du charbon imprégné de potasse et fortement chauffé. Si, au lieu de jeter ce charbon dans l'eau pure et simple pour lui enlever le cyanure de potassium, on le jette dans de l'eau tenant en suspension du fer spathique (carbonate de fer natif), il se forme un composé de fer, de potassium et de cyanogène, qui, après avoir cristallisé par évaporation, est livré au commerce sous le nom de *prussiate jaune de potasse.*

En France, on prépare ce produit en se procurant d'abord un charbon très-azoté, au moyen de la calcination de certaines matières animales, telles que la chair desséchée, la peau, le cuir. Ce charbon projeté dans du carbonate de potasse tenu en fusion dans des chaudières en fonte où pénètre la flamme fumeuse du fourneau à réverbère, fournit une matière qui, traitée par l'eau bouillante, abandonne à ce liquide encore du prussiate jaune de potasse.

On peut obtenir ce même sel par une multitude d'autres procédés, dont il est inutile de parler, puisqu'ils ne sont pas praticables en grand.

Dans les deux procédés que nous venons de décrire, l'azote se combine directement avec le charbon pour former du cyanogène, et celui-ci se combine avec le métal du carbonate de po-

tasse. Jusqu'ici il n'existe pas de différence dans les réactions ; mais il y en a une apparente lorsque le cyanure de potassium se convertit en prussiate jaune. A Newcastle, ce dernier corps est dû à l'intervention du carbonate de fer ; en France, c'est au fer des chaudières et des ringards. M. Liebig a donné la théorie de sa formation, en établissant que le fer s'introduit dans la masse du charbon potassé pendant la calcination, et s'oxyde plus tard aux dépens de l'oxygène atmosphérique, par son contact prolongé avec l'eau bouillante : de sorte que, dans les deux cas, la formation du prussiate jaune de potasse est le résultat de l'action du cyanure de potassium sur l'oxyde de fer.

536. **Propriété du prussiate jaune de potasse.** — Le prussiate jaune de potasse cristallise en prismes à quatre pans raccourcis, ou en tables dont la forme primitive est l'octaèdre. Son goût est d'abord sucré, plus tard amer et salé. Il renferme 18,8 p. 100 d'eau, qu'il perd avant 260°. Il est soluble dans quatre fois son poids d'eau froide, et dans deux fois son poids d'eau bouillante : il est insoluble dans l'alcool, inaltérable à l'air.

Chauffé au rouge, le prussiate jaune de potasse se décompose en azote, cyanure de potassium et carbure de fer (FeC^2) : mêlé à des corps oxydants et fortement chauffés, il se décompose en donnant les mêmes produits qu'il donnerait s'il était chauffé seul, à cela près que le cyanure de potassium se convertit en cyanate de potasse. Presque tous les sels métalliques solubles décomposent sa dissolution, et donnent lieu à des précipités souvent remarquables par leur couleur caractéristique. C'est à cause de cette propriété que les chimistes y attachent tant d'importance : pour eux, il est un des réactifs les plus précieux. Tous ces précipités ont une composition qui correspond généralement à celle du prussiate qui les a déterminés, avec cette différence que le potassium y est remplacé par une quantité équivalente du métal qui se trouvait dans la dissolution saline.

Voici quelques exemples de cette réaction remarquable :

$$\underbrace{FeK^2Cy^3}_{\text{Prussiate jaune de potasse.}} + \underbrace{2CuO,SO^3}_{\text{Sulfate de cuivre.}} = \underbrace{FeCu^2Cy^3}_{\text{Cyanure de fer et de cuivre.}} + \underbrace{2CO,SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}}$$

$$\underbrace{FeK^2Cy^3}_{\text{Prussiate jaune de potasse.}} + \underbrace{2PbO,AzO^5}_{\text{Azotate de plomb.}} = \underbrace{FePb^2Cy^3}_{\text{Cyanure de fer et de plomb.}} + \underbrace{2KO,AzO^5}_{\text{Azotate de potasse.}}$$

FeK^2Cy^3	+	$2ZnCl$	=	$FeZn^2Cy^3$	+	$2KCl$
Prussiate jaune de potasse etc., etc.		Chlorure de zinc. etc.		Cyanure de fer et de zinc. etc., etc.		Chlorure de potassium. etc.

Le prussiate jaune de potasse, traité par le chlore, abandonne à cet agent une partie de son potassium et devient ce que l'on appelle *prussiate rouge de potasse;* substance dont les réactions sont complétement différentes, et que nous nous proposons d'examiner bientôt. Enfin, une dissolution de prussiate jaune de potasse *n'est décomposée, ni par les alcalis, ni par les hydrosulfates alcalins.*

Les propriétés de cette substance si intéressante bien connues, nous n'avons plus à nous occuper que de sa nature.

537. [**Constitution du prussiate jaune de potasse.** — La composition empirique du prussiate jaune de potasse étant représentée par $FeK^2Cy^3 + 3aq$, on se rend facilement compte de sa formation par l'équivalence suivante :

$3KCy$	+	FeO	=	FeK^2Cy^3	+	KO
Cyanure de potassium.		Oxyde de fer.		Prussiate jaune de potasse.		Potasse.

Les chimistes ne sont pas tous d'accord sur la constitution de ce corps : les uns le considèrent comme un cyanure double, sous la formule $FeCy,2KCy + 3aq$, et l'appellent *cyanure double de fer et de potassium.*

Les autres y voient une combinaison de potassium et d'un radical dont un des éléments est le fer, ayant pour formule $K^2,FeCy^3 + 3aq$, et l'appellent *cyanoferrure de potassium.*

S'il était constitué comme un cyanure double, pourquoi les alcalis et les hydrosulfates alcalins n'en précipiteraient-ils pas le fer à l'état de sulfure ou d'oxyde? Pourquoi ce métal se masquerait-il? Il est évident que dans ce composé le fer ne se trouve pas associé aux autres éléments d'après les mêmes lois qui régissent son assimilation aux éléments d'un acide, ou au chlore, à l'iode, etc. Dans les combinaisons entre sel et sel, entre chlorure et chlorure, disons même entre cyanure et cyanure, les réactifs mettent en évidence chaque sel, chaque chlorure, chaque cyanure : pourquoi donc n'en font-ils pas autant pour le prussiate jaune de potasse?

D'après ces considérations, on ne saurait envisager cette dernière substance comme un cyanure double.

Si l'opinion qui admet un radical dans le prussiate jaune de potasse ne s'appuyait que sur une hypothèse, ou sur ce fait que dans les échanges qui ont lieu entre cette substance et les sels métalliques, le potassium seul est remplacé par un métal, il n'y aurait pas des motifs suffisants pour l'adopter. Mais il y a plus qu'une hypothèse, ainsi qu'on le verra bientôt.

Si l'on soumet à l'action de l'hydrogène sulfuré le précipité qui se forme lorsqu'on mêle du prussiate jaune de potasse avec un sel de plomb, l'un et l'autre dissous dans l'eau, on obtient du sulfure de plomb et une substance dont la formule empirique est H^2FeCy^3. Voici comment on peut se rendre compte de sa formation.

$$\underbrace{FePb^2Cy^3}_{\text{Cyanure de fer et de plomb.}} + \underbrace{2HS}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} = \underbrace{2PbS}_{\text{Sulfure de plomb.}} + H^2FeCy^3$$

Ce composé a une saveur acide ; il est soluble et cristallisable, décompose les carbonates et se comporte comme un hydracide. Puisqu'il peut changer tout son hydrogène contre une quantité équivalente d'un métal, il est aisé d'en fixer la formule rationnelle $H^2,FeCy^3$. Cet hydracide, que les chimistes appellent *acide hydroferrocyanique*, est biatomique, car une de ses molécules en décompose deux d'une base quelconque, ou bien parce que deux équivalents de son hydrogène peuvent être remplacés par deux équivalents de deux métaux différents. Mais s'il est un hydracide, il doit avoir un radical, de même que les acides chlorhydrique, cyanhydrique, etc., etc., ont le leur (chlore, cyanogène, etc., etc.). Le radical de l'acide hydroferrocyanique sera sans doute le groupe $FeCy^3$. Si l'on compare ce nouvel hydracide avec le prussiate jaune de potasse, on verra que celui-ci n'est que de l'acide hydroferrocyanique qui a changé son hydrogène pour du potassium. En effet,

$H^2,FeCy^3$ = Acide hydroferrocyanique.
$K^2,FeCy^3$ = Prussiate jaune de potasse.

Ajoutons, qu'indépendamment de l'analogie de ces deux formules, l'expérience prouve que l'acide hydroferrocyanique, mis

en contact avec de la potasse, donne naissance à du prussiate jaune de potasse.

$$\underbrace{H^2,FeCy^3}_{\text{Ac. hydroferrocyanique.}} + 2KO = 2HO + \underbrace{K^2,FeCy^3}_{\text{Prussiate jaune de potasse.}}$$

Au surplus, si l'on traite convenablement le prussiate jaune de potasse par l'acide chlorhydrique, on obtient encore l'acide hydroferrocyanique. Dans ce cas, les deux radicaux échangent entre eux les métaux avec lesquels ils sont combinés.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Prussiate jaune de potasse} = K^2,FeCy^3 \\ \text{Acide chlorhydrique} \ldots\ldots = H^2,Cl^2\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}H^2,FeCy^3 = \text{acide hydroferrocyanique.} \\ K^2,Cl^2 \quad = \text{chlorure de potassium.}\end{array}\right.$$

Tous ces faits permettent de considérer le prussiate jaune de potasse comme un corps analogue, par sa constitution, aux chlorures, aux bromures, aux cyanures, etc., etc. Son radical sera le *ferrocyanogène*, et son véritable nom sera *ferrocyanure de potassium.*

Il est facile maintenant d'expliquer l'action de cette substance sur les combinaisons métalliques. Elle est du même ordre que celle qu'exerce un sel sur un autre sel, lorsque de l'échange de leurs principes résulte un composé insoluble.

Ainsi, tous les précipités que détermine le ferrocyanure de potassium ne sont que des ferrocyanures métalliques insolubles. Leur composition, ainsi que celle du ferrocyanure de potassium lui-même, peut être exprimée par la formule générale $M^2,FeCy^3$, formule où M représente le métal. Qu'on mette K^2, ou Cu^2, ou Zn^2, etc., à la place de M^2, on aura les ferrocyanures de potassium, de cuivre, de zinc, etc.]

FERRICYANIDE DE POTASSIUM OU PRUSSIATE ROUGE DE POTASSE.

$K^3,Fe^2Cy^6 = 329,42$ ou $3667,9$.

538. **Préparation et propriété du ferricyanide de potassium, ou prussiate rouge de potasse.** — Nous savons que, lorsqu'on soumet le ferrocyanure de potassium (prussiate jaune de potasse) à l'action du chlore, il se transforme en *prussiate rouge de potasse*, dont le nom scientifique est *ferricyanide de potassium.* Cette dénomination fait pressentir qu'il doit y avoir un acide *hydroferricyanique* et un radical *ferricyanogène* : en effet, il en est ainsi.

Quand on fait passer du chlore dans une dissolution de ferro-

cyanure de potassium, en quantité suffisante pour qu'une goutte versée dans un sel de protoxyde de fer n'y apporte aucun changement, il se forme dans le liquide une substance particulière, qui, par l'évaporation, peut donner de beaux cristaux rouges. Elle porte le nom de *ferricyanide de potassium* (prussiate rouge de potasse). Sa composition est représentée par K^3,Fe^2Cy^6. Sa formation est expliquée par cette équivalence :

$$\underbrace{2(K^2,FeCy^3)}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + Cl = KCl + \underbrace{K^3,Fe^2Cy^6}_{\text{Ferricyanide de potassium.}}$$

Le chlore enlève le quart du potassium à deux molécules de ferrocyanure, et, par suite de cette soustraction, les éléments des deux molécules de ferrocyanogène se groupent de telle sorte qu'elles n'en font plus qu'une de *ferricyanogène* : celle-ci, avec les trois molécules de potassium, forme le *ferricyanide de potassium*. Si, par la pensée, on met de l'hydrogène à la place de ce dernier métal, on aura l'acide *hydroferricyanique*, qui différera de l'acide *hydroferrocyanique* en qu'il sera triatomique.

[Tout ce qu'on a dit précédemment sur les transformations du ferrocyanure de potassium, relativement à son action sur les dissolutions salines métalliques, est applicable au ferricyanide de potassium. Quelques exemples le prouveront :

N° 1.

$$\underbrace{K^2,FeCy^3}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{PbO,AzO^5}_{\text{Azolate de plomb.}} = \underbrace{2KO,AzO^5}_{\text{Azotate de potasse.}} + \underbrace{Pb^2,FeCy^3}_{\text{Ferrocyanure de plomb.}}$$

$$\underbrace{K^3,Fe^2Cy^6}_{\text{Ferricyanide de potassium.}} + 2PbO,AzO^5 = 3KO,AzO^5 + \underbrace{Pb^3,Fe^2Cy^6}_{\text{Ferricyanide de plomb.}}$$

N° 2.

$$\underbrace{Pb^2,FeCy^3}_{\text{Ferrocyanure de plomb.}} + \underbrace{2HS}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} = \underbrace{2PbS}_{\text{Sulfure de plomb.}} + \underbrace{H^2,FeCy^3}_{\text{Acide hydroferrocyanique.}}$$

$$\underbrace{Pb^3,Fe^2Cy^6}_{\text{Ferricyanide de plomb.}} + 3HS = 3PbS + \underbrace{H^3,Fe^2Cy^6}_{\text{Acide hydroferricyanique}}$$

N° 3.

$$\underbrace{H^2,FeCy^3}_{\text{Acide hydroferrocyanique.}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{K^2,FeCy^3}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}}$$

$$\underbrace{H^3,Fe^2Cy^6}_{\text{Acide hydroferricyanique.}} + 3KO = 3HO + \underbrace{K^3,Fe^2Cy^6}_{\text{Ferricyanide de potassium.}}$$

Le ferricyanide de potassium cristallise en beaux prismes rhomboïdaux d'un jaune rouge. Il est anhydre, inaltérable à l'air, presque insoluble dans l'alcool, soluble dans 38 parties d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante. Il sert principalement à découvrir les moindres traces de protoxyde de fer dans les dissolutions salines ; car, pour peu qu'il y en ait, il y produit un précipité d'un bleu intense magnifique, mélange de bleu de Prusse et de ferrocyanure de fer.]

$$\underbrace{2(K^3,Fe^2Cy^6)}_{\text{Ferricyanide de potassium.}} + \underbrace{6(FeO,SO^3)}_{\text{Sulfate de protoxyde de fer.}} = \underbrace{Fe^2,FeCy^3}_{\text{Ferrocyanure de fer.}} + \underbrace{[(2Fe)^2,(FeCy^3)^3]}_{\text{Bleu de Prusse.}} + \underbrace{6(KO,SO^3)}_{\text{Sulfate de potasse.}}$$

FERROCYANIDE DE FER, OU BLEU DE PRUSSE.

$[(2Fe)^2,(FeCy^3)^3] = 430$ ou 4700.

539. **Nature du bleu de Prusse.** — On donne le nom de *Bleu de Prusse* à plusieurs matières bleues formées principalement de cyanogène et de fer, et qui néanmoins n'ont pas la même composition. Le véritable *bleu de Prusse* est le dépôt qui résulte d'une dissolution saline de peroxyde de fer dans laquelle on verse une dissolution de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune de potasse). Ainsi la matière bleue que le ferricyanide de potassium (prussiate rouge de potasse) fait déposer dans les dissolutions salines de protoxydede fer n'est pas le bleu de Prusse, quoiqu'il en ait l'apparence.

Le bleu de Prusse contient 7 équivalents de fer et 9 de cyanogène. Quelques chimistes le considèrent, tout en admettant le radical ferrocyanogène, comme un double cyanure, d'autres comme un ferrocyanure de fer au maximum, correspondant en quelque sorte à un sesquioxyde.

Dans la plupart des auteurs il peut donc se trouver deux formules différentes pour représenter la même substance :

$$1^{re}\ (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2$$
$$2^{e}\ (2Fe)^2\ (FeCy^3)^3$$

[La première n'a pas besoin d'explication : elle représente un *cyanure salin*, c'est-à-dire une réunion de deux cyanures, dont l'un joue à l'égard de l'autre le rôle d'acide.

La seconde n'est pas aisée à saisir. Nous allons essayer de la rendre intelligible.

On trouve dans cette formule 3 molécules de *ferrocyanogène* et seulement 4 de métal. On dirait tout d'abord qu'il en manque deux, car le ferrocyanogène est biatomique; cependant le fer qui est à la place de l'hydrogène est son équivalent, parce que, avant d'entrer dans la combinaison, il était à l'état de sesquioxyde. On peut supposer, avec Laurent, que, lorsque le fer est dans cet état, il a pour équivalent 19,2 et non pas 29. Or, le premier chiffre se trouve compris 2 fois dans le second.

En donnant au fer suroxydé, surchloruré, surcyanuré, etc., un équivalent particulier, et un symbole spécial; si on l'appelle *ferricum*, et si on le représente par Feβ, ainsi que l'ont fait Laurent et Gerhardt, la formule que nous discutons n'est plus extraordinaire : on y trouve autant de métal (ferricum) que la nature biatomique du *ferrocyanogène* exige en $(Fe\beta)^6$, $(FeCy^3)^3$. A ce point de vue, le bleu de Prusse pur serait un *ferrocyanure de ferricum.*

Voici une seconde explication.

Qu'on suppose 3 molécules d'acide hydroferrocyanique en présence de 2 molécules de sesquioxyde de fer, $3(H^2,FeCy^3) + 2Fe^2O^3$; l'hydrogène et l'oxygène se combineront pour former de l'eau, tandis que le fer réduit prendra la place de l'hydrogène à côté du ferrocyanogène.

$$\underbrace{3(H^2,FeCy^3)}_{\text{Ac. hydroferrocyanique.}} + \underbrace{2Fe^2O^3}_{\text{Sesquioxyde de fer.}} = 6HO + \underbrace{(2Fe)^2,(FeCy^3)^3}_{\text{Bleu de Prusse.}}$$

En adoptant ce mode de réaction, il faut bien attribuer aux 4 molécules de fer un pouvoir saturant égal à celui de 6 molécules d'hydrogène. C'est ce que Laurent fit le premier.

Enfin, la formation du bleu de Prusse peut être expliquée encore plus simplement. Si l'on admet en principe que les oxydes, les chlorures, etc., supérieurs sont des combinaisons d'oxydes, de chlorures, etc., inférieurs avec de l'oxygène, du chlore, etc., le bleu de Prusse est un *sesquiferrocyanure.*

En effet, deux molécules de sesquioxyde de fer n'étant que 4 molécules de protoxyde plus 2 molécules d'oxygène, lorsqu'elles se trouveront en présence de 3 molécules d'acide hydroferrocyanique, ou de ferrocyanure de potassium, elles donneront naissance à du ferrocyanure de fer, plus du ferrocyanogène, c'est-à-dire du bleu de Prusse.

$$\underbrace{2(Fe^2O^2 + O)}_{\text{Sesquioxyde de fer.}} + \underbrace{3(H^2,FeCy^3)}_{\text{Ac. hydroferrocyaniq.}} = 6HO + \underbrace{[2(Fe^2,FeCy^3 + FeCy^3]}_{\text{Bleu de Prusse.}}$$

De sorte que la formule qui représentera cette dernière substance, deviendra aussi simple que celle du sesquioxyde de fer.

$$\underbrace{FeO}_{\text{Protoxyde de fer.}} + \underbrace{O^{\frac{1}{2}}}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{FeO^{1\frac{1}{2}}}_{\text{Sesquioxyde de fer.}}$$

$$\underbrace{Fe^2,FeCy^3}_{\text{Protoferrocyanure}} + \underbrace{(FeCy^3)^{\frac{1}{2}}}_{\text{Ferrocyanogène.}} = \underbrace{Fe^2(FeCy^3)^{1\frac{1}{2}}}_{\text{Sesquiferrocyanure de fer}}$$

Pour l'école unitaire, l'acide hydroferrocyanique est considéré comme un groupement moléculaire dont l'élément hydrogène peut être remplacé par un autre métal; par conséquent, le bleu de Prusse ne diffère de cet acide que parce que le *ferricum* y remplace l'hydrogène.

Acide hydro-ferrocyanique..	=	$C^6Az^3Fe,2H$
Bleu de Prusse	=	$C^6Az^3Fe,2Fe\beta$
Cyanoferrure de potassium..	=	$C^6Az^3Fe,2K$
etc.	etc.	etc.

Il est évident que si dans les combinaisons chimiques on n'admet d'autre prédisposition que celle qui permet qu'un ou plusieurs éléments soient remplacés, l'explication des réactions devient plus simple, et les discussions tombent d'elles-mêmes. Ainsi, encore dans cette question, l'école unitaire se fait remarquer par la simplicité de ses formules.]

Comme le bleu de Prusse soumis à l'action de l'acide chlorhydrique froid, met en liberté de l'acide hydroferrocyanique, et que, soumis à l'action des bases solubles, il abandonne du fer à l'état de sesquioxyde, en donnant naissance à des ferrocyanures alcalins ordinaires, nous le regarderons comme un *sesquiferrocyanure*, ou, d'après le langage de M. Liebig, comme un *ferrocyanide de fer*.

540. **Propriétés du bleu de Prusse.** — Le bleu de Prusse préparé par le procédé ordinaire a toujours une composition un peu différente de celle de la formule. Cela tient à ce que, au lieu d'un sel pur à base de peroxyde de fer, on se sert de sels qui renferment le fer à deux degrés d'oxydation. Au surplus le bleu de Prusse, que l'on appelle *azur de Berlin*, contient toujours une certaine quantité d'alumine.

Le bleu de Prusse du commerce est en masses plus ou moins compactes à cassure terne : il est d'un bleu foncé à reflet rougeâtre, et par le frottement acquiert un bel éclat métallique bronzé ayant quelque analogie avec l'indigo. Le bleu de Prusse est complétement insoluble dans l'eau et l'alcool, et inattaquable par les acides étendus. Desséché dans l'air ou dans le vide, il renferme 9 équivalents d'eau qu'il n'abandonne qu'à 200°, température à laquelle il se décompose. Comme, parmi les produits de sa décomposition, on remarque du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, il faut qu'une partie de l'eau se décompose à son tour.

Dans le vide, sous l'influence d'une chaleur modérée ou de la lumière directe, le bleu de Prusse dégage du cyanogène (C^2Az) et laisse un résidu jaune de protocyanure de fer qui, par l'action de l'air, revient à la couleur bleue, et met en liberté du sesquioxyde de fer. Cela doit être, car comment pourrait-il, dans ces circonstances, prendre du cyanogène sans perdre du fer? En effet :

$$\underbrace{3(Fe^2,FeCy^3)}_{\text{Ferrocyanure de fer.}} + \underbrace{3O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{Fe^2O^3}_{\text{Sesquioxyde de fer.}} + \underbrace{[(2Fe)^2,FeCy^3)^3]}_{\text{Bleu de Prusse.}}$$

Cette réaction, observée par M. Chevreul, explique pourquoi les étoffes teintes avec le bleu de Prusse perdent leur éclat à la lumière et le retrouvent dans l'obscurité. La lumière joue, dans ce cas, un rôle réducteur, l'air un rôle oxydant.

Au reste, sous des influences réductrices, le bleu de Prusse perd toujours de sa couleur. C'est ainsi qu'il se comporte en présence du fer, du zinc et de l'hydrogène sulfuré, corps réducteurs par excellence.

Le bleu de Prusse bien sec brûle à l'air au contact d'un corps enflammé, et laisse un résidu de sesquioxyde de fer. L'acide azotique le décompose complétement ; l'acide sulfurique concentré le transforme en une masse blanche, mais il se régénère par une addition d'eau à ce mélange.

Après un contact de 24 à 48 heures avec l'acide hydrochlorique, ou avec l'acide sulfurique, le bleu de Prusse devient soluble dans l'acide oxalique. A l'état de dissolution, non-seulement il peut être employé à l'impression, mais encore comme la plupart des matières colorantes. Les proportions qui donnent les plus belles dissolutions sont les suivantes : 8 parties de bleu de Prusse, préa-

lablement traité par l'acide sulfurique, 1 d'acide oxalique, et 25 d'eau. C'est ainsi qu'on prépare l'*encre bleue*.

M. Reade a fait connaître un *bleu de Prusse soluble* dont la préparation est fort simple ; on n'a qu'à traiter une dissolution concentrée de prussiate jaune de potasse par de l'iodure de fer contenant un excès d'iode. Le précipité bleu qui se forme est parfaitement soluble dans l'eau, même après avoir été desséché. Si l'iodure de fer ne contient pas un excès d'iode, le précipité est blanc, mais il bleuit rapidement à l'air et devient alors soluble dans l'eau.

540 *bis*. **Préparation du bleu de Prusse.** — Bien que l'azotate de sesquioxyde de fer soit le sel qui donne le bleu de Prusse le plus brillant, néanmoins on n'emploie guère que le sulfate de fer ordinaire.

Le produit immédiat de l'action du prussiate de potasse sur le sulfate de fer n'est pas le bleu de Prusse, mais bien le ferrocyanure de fer qui, par l'action de l'air, se colore et passe à l'état de sesquiferrocyanure (bleu de Prusse). Mais comme ce changement ne peut s'opérer qu'à la condition qu'un peu de sesquioxyde de fer devienne libre, la couleur est légèrement altérée par la présence de ce corps. C'est pourquoi M. Liebig recommande de traiter par l'acide chlorhydrique le bleu de Prusse encore humide. Le sesquioxyde de fer étant ainsi enlevé, la nuance du produit se ravive.

Le bleu de Prusse est d'autant plus beau que le prussiate jaune qui a servi à le préparer était plus pur, car avant d'être purifié, ce sel contient des quantités assez variables de carbonate de potasse : or cette substance, versée dans une dissolution de protosulfate de fer, donne lieu à un précipité qui jaunit par l'action de l'air. Pour éviter cet inconvénient, les fabricants français neutralisent le carbonate de potasse par l'acide sulfurique ; les fabricants prussiens, par l'alun : l'alumine qui devient libre reste mêlée au bleu de Prusse, sans altérer sa couleur. Cependant, plus il contient d'alumine, moins apparaît son éclat cuivré lorsqu'on le frotte.

[En résumé, le fer et le cyanogène, dans certains cas, forment un composé pouvant jouer le rôle d'un corps simple. Trois molécules de cyanogène et une de fer constituent le radical *ferrocyanogène* ($FeCy^3$). Ce radical se combine avec deux molécules d'hydrogène pour former l'*acide hydroferrocyanique* ($H^2,FeCy^3$), ou avec deux molécules métalliques, pour former les *ferrocyanu-*

res ($M^2,FeCy^3$). De même qu'il y a des protochlorures et des sesquichlorures, il y a des *protoferrocyanures* et des *sesquiferrocyanures*. Les éléments de deux molécules de ferrocyanogène, en se groupant d'une manière particulière, engendrent un nouveau radical, le *ferricyanogène* (Fe^2Cy^6) : celui-ci se combine avec trois molécules d'hydrogène pour former l'acide *hydroferricyanique* (H^3,Fe^2Cy^6), ou avec trois molécules métalliques, pour former les ferricyanures ou les ferricyanides (M^3,Fe^2Cy^6).

Nous croyons cette théorie plus facile pour expliquer les réactions et interpréter la constitution des cyanures complexes, dont le fer est un élément ; cependant, en considérant les cyanures complexes comme des *cyanures doubles*, on peut arriver à la même solution.]

SELS DE FER.

Le *Sulfate de protoxyde de fer* est celui des sels ferriques qui, par l'importance de ses applications, mérite de fixer spécialement notre attention.

PROTOSULFATE DE FER, OU COUPEROSE VERTE.

$$FeO,SO^3 + 7aq = 139 \text{ ou } 1737,5.$$

541. Préparation du protosulfate de fer. — On a déjà vu ailleurs comment le fer, mis en contact avec l'acide sulfurique étendu, décompose l'eau, s'empare de son oxygène, passe à l'état d'oxyde, puis de sulfate de protoxyde. Cette marche est celle que l'on suit dans les laboratoires pour préparer ce dernier sel. En grand, c'est au moyen des pyrites ou des schistes pyriteux.

On sait que quelques pyrites s'altèrent à l'air, dont elles absorbent l'oxygène en passant à l'état de sulfate de fer. Cependant certaines variétés de pyrites résistent à l'action de l'air, ou la subissent d'une manière très-lente, mais alors, au moyen d'un grillage, elles se convertissent en sulfate de fer ; ou bien encore on les calcine en vase clos pour utiliser le soufre qu'elles abandonnent : dans ce cas, le résidu est un sulfure magnétique qui absorbe promptement l'oxygène, et se sulfatise.

Dans quelques localités, on extrait le sulfate de fer de la roche pyrito-schisteuse au lieu des pyrites, et fort souvent cette roche est de sa nature peu altérable, ce qui force parfois à la griller.

Quel que soit d'ailleurs le procédé que l'on emploiera pour la préparation des matières premières, ce sera toujours par des lavages multipliés qu'on en retirera le sulfate de fer. L'évaporation de la dissolution donnera ce sel en cristaux assez volumineux.

Préparé de la sorte, le sulfate de fer ne peut être pur, les pyrites ne l'étant pas elles-mêmes. En effet, celui du commerce contient du cuivre, du zinc, du manganèse, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux, substances qui accompagnent les pyrites ou leurs gangues. Parmi toutes ces impuretés, le cuivre seul pourrait nuire dans certaines applications. On l'en débarrasse en mettant la dissolution du sel impur en contact avec des lames de fer, qui feront précipiter le cuivre à l'état métallique. Toutefois les teinturiers préfèrent, pour quelques cas particuliers, la couperose cuprifère. Aussi, sous le nom de *vitriol de Salzbourg*, le commerce donne-t-il un double sel dans lequel entrent trois équivalents de protosulfate de fer pour un de sulfate de cuivre.

542. **Propriétés du sulfate de protoxyde de fer.** — Le sulfate de protoxyde de fer est en prismes rhomboïdaux obliques, verdâtres : il a une saveur styptique. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 70 ; l'eau bouillante en dissout 3 fois son poids : il contient 45,5 p. 0/0 d'eau d'hydratation. A 100°, il en perd les $\frac{6}{7}$; le reste ne disparaît que vers 300°. Lorsqu'il a été chauffé à 100°, sa composition est telle qu'elle eût été après sa digestion dans l'alcool, car il abandonne 6 équivalents d'eau à ce liquide sans s'y dissoudre. Chauffé jusqu'au rouge sombre, il se décompose en sesquioxyde de fer (colcothar), acide sulfureux, et acide sulfurique anhydre.

Les cristaux de sulfate de fer, exposés à l'air, perdent leur transparence et prennent un aspect ocreux. Ce changement est dû à la formation d'un sous-sulfate $(Fe^2O^3)^2,SO^3$, sous l'influence de l'oxygène de l'air. C'est le même sous-sel qui prend naissance dans une dissolution de sulfate de fer exposée à l'air, et qui se dépose sous forme d'une ocre jaunâtre. On peut détruire ce soussulfate en le faisant bouillir avec des lames de fer.

Les sels à base de protoxyde de fer, et spécialement celui qui nous occupe, se suroxydent avec tant de facilité, que pour les dissoudre dans l'eau, il importe de prendre quelques précautions, dont une des principales est la désaération de l'eau par l'ébullition ; puis, pour la conservation de la dissolution, son éloignement de tout contact avec l'air.

La prompte action de l'air sur cette sorte de sels fait pressentir

celle des corps que l'on appelle *oxydants*. Le chlore et l'acide azotique, par exemple, font passer le protoxyde à l'état de sesquioxyde. Au contraire, on pourra ramener les sels de sesquioxyde à l'état de sels de protoxyde, par l'action des corps *réducteurs*. Que l'on fasse arriver un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution de sesquisulfate de fer, on la verra devenir verdâtre, de rouge qu'elle était, en même temps qu'il se déposera du soufre. Ajoutons cependant que, dans aucun cas, la transformation ne saurait être parfaite. En suroxydant par le chlore, par exemple, il se formera du sesquichlorure de fer; en réduisant par l'hydrogène sulfuré, il y aura de l'acide sulfurique libre. Nous allons en donner une preuve théorique :

1° $\underbrace{6FeO,SO^3}_{\text{Sulfate de protoxyde de fer.}} + \underbrace{3Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{Fe^2Cl^3}_{\text{Sesquichlorure de fer.}} + \underbrace{2(Fe^2O^3,3SO^3)}_{\text{Sulfate de sesquioxyde de fer.}}$

2° $\underbrace{Fe^2O^3,3SO^3}_{\text{Sulfate de sesquioxyde de fer.}} + \underbrace{HS}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} = \underbrace{S}_{\text{Soufre.}} + \underbrace{HO,SO^3}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{3FeO,SO^3}_{\text{Sulfate de protoxyde de fer.}}$

Pour les analyses, la connaissance de ces réactions devient nécessaire.

Le protosulfate de fer, ainsi que tous les sels de fer à base de protoxyde, absorbent facilement le deutoxyde d'azote et se colorent en brun, d'où la raison de cette nuance par la présence des azotates dans un mélange de sulfate de fer et d'acide sulfurique.

C'est principalement dans la teinture que le sulfate de fer trouve une importante application, la chimie s'en sert pour précipiter l'or, pour préparer l'acétate de fer par double décomposition, l'acide sulfurique de Nordhausen, le colcothar et le bleu de Prusse. On l'emploie aussi pour désinfecter les matières fécales, etc., etc.

Lorsque ce sel est pur et cristallisé, il renferme :

Protoxyde de fer.........	19,75
Acide sulfurique.........	34,75
Eau....................	45,50
	100,00

543. **Caractères des sels de fer.** — Il est impossible de conondre les sels à base de fer avec aucun de ceux que nous con-

naissons jusqu'à présent. L'hydrosulfate d'ammoniaque précipite tous les sels de fer en noir; et cette réaction suffit pour les distinguer des sels de manganèse, d'alumine, de magnésie, de chaux, etc., etc.

Les moyens que l'on emploie pour ne pas confondre les sels de fer à base de protoxyde avec les sels de fer à base de sesquioxyde, sont fort nombreux. Nous nous bornerons à indiquer, dans le tableau suivant, les plus sûrs et les plus usités :

	PRINCIPALES RÉACTIONS DES DISSOLUTIONS SALINES	
	A base de protoxyde de fer.	A base de sesquioxyde de fer.
Dissolution de potasse............	précipité blanc qui passe au vert....	précipité rouge brun.
— de prussiate jaune de potasse................	précipité blanc que l'air bleuit peu à peu...........	précipité d'un beau bleu.
— de prussiate rouge de potasse...............	précipité d'un beau bleu...........	point de réaction.
Infusion de noix de galle..........	point de réaction..	précipité bleu noir foncé.

RÉSUMÉ.

522. On prépare le *sesquioxyde de fer* (Fe^2O^3) en décomposant par l'ammoniaque un sel de fer à base de sesquioxyde, ou bien encore en chauffant dans un tube de l'oxalate de protoxyde de fer.

523. Le sesquioxyde de fer desséché dans le vide est hydraté; dans cet état il est facilement réductible par l'hydrogène, et il forme alors le *fer pyrophorique de Magnus.* Chauffé graduellement, il présente un phénomène d'incandescence, devient anhydre et insoluble dans les acides, à moins qu'ils ne soient très-concentrés et bouillants. A l'état anhydre il est isomorphe avec l'alumine.

524. Des mélanges d'un volume de vapeur d'eau et d'un, deux ou trois volumes d'hydrogène ramènent le sesquioxyde à l'état de protoxyde, mais ils ne le réduisent pas.

525. Par une longue ébullition dans l'eau, le sesquioxyde de fer perd un tiers de son eau d'hydratation, devient insoluble à froid dans les acides, et présente alors un cas d'allotropie.

525 *bis.* Les sels organiques de protoxyde de fer, la rouille pure, le protoxyde de fer hydraté, et suroxydé à l'air, le bicarbonate de protoxyde de fer, les dépôts ocracés des eaux naturelles ferro carbonatées, et l'oxyde ferroso-ferrique artificiel, en se suroxydant par une calcination légère et non prolongée, ou par la déflagration avec le chlorate de potasse, donnent un sesquioxyde de fer qui est attirable à l'aimant.

526. Sous le nom de *rouge d'Angleterre*, le sesquioxyde de fer sert au polissage du verre et des métaux, et comme couleur vitrifiable.

527. Le *protoxyde de fer* (FeO) passe avec une grande facilité à l'état de sesquioxyde. Comme base, il est le plus énergique des deux oxydes.

528. L'*oxyde de fer magnétique* (FeO,Fe^2O^3) est un oxyde salin naturel, qu'on peut préparer artificiellement en précipitant par la potasse un mélange d'un équivalent de protosulfate et d'un équivalent de sesquisulfate de fer, ou bien en faisant arriver de la vapeur d'eau sur du fil de fer incandescent. En passant à l'état de sesquioxyde, soit par le grillage, soit par la déflagration avec le chlorate de potasse, il ne perd pas la propriété d'être attirable à l'aimant. Il est le meilleur des minerais de fer.

529. L'*acide ferrique* (FeO^3) n'existe pas à l'état isolé. Il se forme quand on calcine un mélange d'azotate de potasse et de limaille de fer, ou quand on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution alcaline où se trouve en suspension du sesquioxyde de fer hydraté : dans les deux cas, il se produit du *ferrate de potasse*.

530. La *pyrite de fer cubique ou prismatique* est un *bisulfure de fer* (FeS^2). Si la pyrite cubique s'altère rarement, il en est tout autrement de la prismatique, qui absorbe l'oxygène de l'air et passe à l'état de sulfate de fer. Ces pyrites, chauffées en vase clos, abandonnent du soufre et deviennent pyrites magnétiques.

530 *bis*. On essaye les pyrites pour soufre, en les déflagrant avec du chlorate de potasse, du sel marin et du carbonate de soude pur. Le soufre passe à l'état de sulfate de soude, et la portion de cette base non sulfatée mesure alcalimétriquement le soufre que l'on veut connaître.

531. La *pyrite magnétique* ($5FeS + Fe^2S^3$) peut être préparée artificiellement en faisant chauffer jusqu'au rouge blanc une barre de fer que l'on plongera dans le soufre fondu.

532. On prépare le *protosulfure de fer* (FeS) en calcinant un mélange de pyrite martiale et de charbon, ou en précipitant par l'hydrosulfate d'ammoniaque une dissolution d'un protosel de fer, ou bien en humectant un mélange de soufre et de limaille de fer. Le protosulfure de fer, préparé par voie humide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air et passe à l'état de sulfate de fer.

533. Le fil de fer incandescent, exposé à l'action du gaz chlorhydrique, devient *protochlorure de fer* (FeCl) sous la forme d'écailles brillantes que le gaz ammoniac transforme en azoture de fer (Fe^5Az). L'acide chlorhydrique ordinaire convertit le fer en protochlorure hydraté cristallisable ($FeCl + 6aq$). Le composé est altéré par l'air.

534. Le chlore et le fer se combinent à chaud pour former le *sesquichlorure de fer* (Fe^2Cl^3) en lames rhomboédriques. L'eau régale et le fer, ou l'acide chlorhydrique et le sesquioxyde de fer, donnent du sesquichlorure de fer hydraté ($Fe^2Cl^3 + 6aq$). Le sesquichlorure anhydre est réduit par la vapeur d'eau à l'état de sesquioxyde cristallisé ou *fer spéculaire*. Le sesquichlorure de fer est un excellent *hémostatique*.

535-537. On obtient le *cyanoferrure de potassium* ou *prussiate jaune de potasse* (K^2FeCy^3) en ajoutant du charbon azoté à du carbonate de potasse en fusion dans des marmites de fonte. Ce corps est un précieux réactif, car il décompose presque toutes les dissolutions salines métalliques, en donnant lieu à des dépôts souvent remarquables par leur couleur

caractéristique. D'après ses réactions, il paraît avoir la constitution des composés halogéniques, et serait un composé de potassium et de *ferrocyanogène* ($FeCy^3$), radical de l'*acide hydroferrocyanique*. Il est le réactif par excellence des sels à base de sesquioxyde de fer.

538. Si l'on dirige un courant de chlore dans une dissolution de prussiate jaune de potasse, on obtient le *prussiate rouge de potasse* ou *ferricyanide de potassium* ($K^3Fe^2Cy^6$). Ce corps est un réactif utile pour les sels à base de protoxyde de fer : on lui suppose une constitution analogue à celle du prussiate jaune; il contiendrait du *ferricyanogène* (Fe^2Cy^6), radical de l'acide *hydroferricyanique*.

539. Le *bleu de Prusse* ou le *ferrocyanure de fer* [$(2Fe)^2,(FeCy^3)^3$] se forme lorsqu'on verse du prussiate jaune de potasse dans une dissolution d'un sel de fer à base de sesquioxyde ; c'est un ferrocyanide ou un sesquiferrocyanure de fer.

540. Dans le vide, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière directe, le bleu de Prusse dégage du cyanogène et devient jaune ; par l'action de l'air, il reprend sa couleur bleue. Il est décomposable par l'acide azotique et l'acide sulfurique.

541-542. Le *protosulfate de fer* ($FeO,SO^3 + 7aq$) est préparé dans les laboratoires en faisant agir l'acide sulfurique sur du fer. En grand, on le tire des pyrites grillées. Il est altérable à l'air, comme tous les protosels de fer, et passe à l'état de *sous-sulfate de peroxyde de fer* ($(Fe^2O^3)^2,(SO^3)$). Il absorbe facilement le deutoxyde d'azote et brunit. Il est employé dans la teinture pour la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen, du colcothar et du bleu de Prusse.

543. La teinture de noix de galle et le prussiate jaune de potasse sont les principaux réactifs des sels de fer à base de sesquioxyde, et le prussiate rouge est le meilleur réactif des sels à base de protoxyde.

XL[e] LEÇON

CHROME. — NICKEL. — COBALT.

SOMMAIRE. — 544. Préparation et propriétés du *chrome métallique*. — 545. Traitement du *fer chromé*. — 546. Préparation et propriétés du *sesquioxyde de chrome*. — 546 *bis*. Oxydes de chrome industriels. — 547. Préparation et propriétés de l'*acide chromique*. — 548. Prepsration et propriétés des *chlorures de chrome*. — 549. Caractères des sels à base d'*oxyde de chrome*. — 550. Caractères des *chromates*. — 551. Proprietés et usages du *chromate de potasse*. — 552. Propriétés et usages du *bichromate de potasse*. — 553. Préparation et propriétes de l'*alun de chrome*. — 554. Analogies entre le manganèse, le fer et le chrome. — 555. Préparation du *nickel*. — 556. Proprietés du nickel. — 557. Le *sulfate de nickel* n'est pas trimorphe. — 558. Caractères chimiques des *sels de nickel*. — 559. Nature et traitement des principaux minerais de cobalt pour en tirer l'*oxyde de cobalt*. — 560. Propriétés de l'oxyde de cobalt. — 561. Applications de l'oxyde de coball. — 562. Préparation et propriétés du *protochlorure de cobalt*. — 563-564. Préparation de l'*azotate*, du *phosphate* et de l'*arséniate de cobalt*. — 565. Preparation du *bleu Thenard*. — 566. Caractères distinctifs des *sels de cobalt*. — 567. Rapprochements entre le *cobalt* et le *nickel*. — RÉSUMÉ.

CHROME.

Cr = 26,28 ou 328,50.

544. Préparation et propriétés du chrome métallique. — En 1798, Vauquelin découvrit dans le *plomb rouge de Sibérie* un nouveau métal qu'il nomma chrome, parce que tous ses composés sont colorés. On peut préparer ce métal par la méthode générale de M. Wöhler, c'est-à-dire par l'action du potassium ou du sodium sur le chlorure anhydre du métal que l'on veut isoler.

M. Fremy a obtenu le chrome cristallisé en faisant arriver de la vapeur de sodium sur le chlorure anhydre de chrome dans une atmosphère d'hydrogène.

La décomposition se fait dans un tube de porcelaine que l'on chauffe au rouge ; la vapeur de sodium, entraînée par un courant d'hydrogène, vient réagir sur du chlorure de chrome qui se trouve dans de petites nacelles (*fig.* 173).

On ne commence le feu que lorsque tout l'air de l'appareil a été remplacé par l'hydrogène.

Le métal réduit affecte des formes cristallines appartenant au système cubique.

Les cristaux de chrome sont très-durs et résistent à l'action des

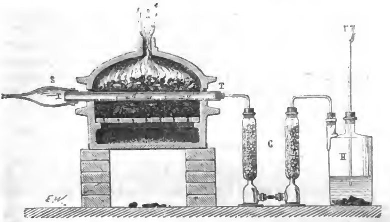


Fig. 173. — Appareil pour la préparation du chrome.

H source d'hydrogène.
C éprouvettes remplies de chlorure de calcium spongieux destiné à dessécher le gaz.
o nacelle de porcelaine contenant du sodium.
a nacelles de porcelaine contenant du chlorure de chrome.
TT gros tube de porcelaine.
S allonge destinée à condenser les vapeurs qui sortent du tube TT.

acides les plus énergiques, et même à celle de l'eau régale. Ce métal n'a pas encore trouvé d'applications.

545. Traitement du fer chromé. — Il est inutile de nous occuper de l'oxyde naturel de chrome, qui est très-rare, ni des rubis, ni de l'émeraude, ni des serpentines, ni des diallages : toutes ces matières ne se prêtent guère à la préparation des produits chromés, soit parce qu'elles contiennent trop peu de chrome, soit parce que le prix en est trop élevé. Mais il n'en est pas ainsi d'un minerai très-riche découvert dans le département du Var, et dont il existe actuellement des mines considérables aux États-Unis, en Suède, et dans l'Oural : il porte le nom de *fer chromé.*

Cette substance, que les minéralogistes considèrent comme une combinaison d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome (FeO,Cr^2O^3), est la source principale d'où l'on tire, par un traitement spécial, le chrome à l'état de chromate alcalin ; combinaison qui pourra fournir à son tour tous les autres composés oxygénés du chrome.

Si l'on calcine dans un four à réverbère 2 parties de fer chromé avec 1 partie d'azotate de potasse, ce dernier sel se décompose, son oxygène se fixe en partie sur l'oxyde de chrome du minerai et le convertit en acide chromique qui se combine avec la potasse. Comme le fer chromé est toujours associé à de la gangue quartzeuse, il se forme en outre un silicate de cette même base. La solution de ces deux sels, traitée par un excès d'acide acétique, se décompose, il se dépose de l'acide silicique, et il se forme du bichromate de potasse, que l'on fait cristalliser par évaporation.

Ce sel servira désormais de matière première pour préparer tous les composés chromés.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CHROME.

Les combinaisons oxygénées du chrome sont au nombre de quatre, et même de six, si l'on compte les oxydes salins. En voici la liste.

1° Protoxyde de chrome	$Cr\,O$
2° Sesquioxyde de chrome.	Cr^2O^3
3° Acide chromique	$Cr\,O^3$
4° Acide perchromique...............................	Cr^2O^7
5° Oxyde salin correspondant à l'oxyde magnétique de fer..	$Cr\,O,Cr^2O^3$
6° Oxyde salin représenté par un chromate de chrome......	$Cr\,O,Cr\,O^3$

De toutes ces combinaisons, les seules qui nous intéressent le plus sont le *sesquioxyde de chrome* et l'*acide chromique*, par leur utilité dans les arts et dans les laboratoires. Le protoxyde est très-éphémère, et tend à passer à l'état d'oxyde salin (CrO,Cr^2O^3) aux dépens de l'oxygène de l'air : ses combinaisons sont peu nombreuses et n'ont aucune importance. L'acide perchromique a été à peine entrevu, et l'étude n'en a même pas été effleurée.

SESQUIOXYDE DE CHROME.

$Cr^2O^3 = 76{,}56$ ou 957.

546. Préparation et propriétés du sesquioxyde de chrome. — On peut le préparer par la voie sèche et par la voie humide. Il est anhydre par le premier moyen, hydraté par le second:

a. Par voie sèche. — Si dans un creuset, ou dans une cornue, on chauffe à une température ménagée, deux parties de bichromate de potasse, et un peu plus d'une partie de soufre, la moitié

de l'oxygène de l'acide chromique convertit le soufre en acide sulfurique, et l'on obtient du sulfate de potasse et du sesquioxyde de chrome.

$$\underbrace{KO,2CrO^3}_{\text{Bichromate de potasse.}} + \underbrace{S}_{\text{Soufre.}} = \underbrace{Cr^2O^3}_{\text{Sesquioxyde de chrome.}} + \underbrace{KO,SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}}$$

Par des lavages à l'eau bouillante, on enlève le sel alcalin; l'oxyde de chrome qui reste sera ensuite desséché, et tant soit peu grillé pour le débarrasser du peu de soufre qui pourrait s'y rencontrer.

De tous les procédés connus, c'est le plus simple, et celui qui donne le plus beau produit.

Ainsi préparé, le sesquioxyde de chrome a l'aspect d'une poussière verte non cristallisée. On pourrait l'obtenir sous forme de petits cristaux rhomboédriques, isomorphes avec l'alumine cristallisée et magnétiques, en dirigeant dans un tube chauffé un liquide appelée acide *chlorochromique*. Cet acide, sous l'influence de la chaleur, perdrait tout son chlore, une partie seulement de son oxygène, et passerait à l'état de sesquioxyde de chrome [1]; produit qui, préparé de la sorte, serait d'un prix trop élevé, et par conséquent d'un usage trop dispendieux. Aussi est-il réservé aux collections.

La densité du sesquioxyde de chrome cristallisé est 5,21, celle du sesquioxyde de chrome amorphe est un peu plus faible. Quelle qu'en soit la forme, il est toujours inaltérable par la chaleur, ne fond qu'au feu de forge en se transformant en une masse cristalline noire, et aucun métalloïde, le charbon excepté, ne peut l'attaquer. Une fois fondu, il raie facilement le quartz et l'acier trempé. (Fremy.) Lorsqu'il a été bien calciné, il est difficilement attaquable par les acides ; propriété qu'il partage avec ses isomorphes (alumine et sesquioxyde de fer), et avec beaucoup d'autres oxydes de même formule que la sienne.

Il est remarquable que presque tous les oxydes de la formule M^2O^3 deviennent rebelles à l'action des acides, dès qu'ils ont été soumis à une haute température. Comme il n'en est pas de même des autres oxydes, on pourrait supposer que cette différence n'est pas due seulement à une augmentation de cohésion.

1 M. Wohler croit que l'oxyde de chrome préparé par la décomposition de l'acide chlorochromique n'est pas du sesquioxyde, mais un oxyde salin ayant pour formule :

$$(CrO,Cr^2O^3 + Cr^2O^3,CrO^3).$$

Le sesquioxyde de chrome calciné avec des alcalis en présence de l'air, ou bien chauffé en vase clos avec des sels alcalins oxydants, tels que le nitre, passe à l'état d'acide chromique et engendre des chromates. Il se comporte, à cet égard, comme l'oxyde de manganèse.

Il sert principalement à colorer en vert le cristal, le verre, les couvertes et les pâtes céramiques.

b. Par voie humide. — Le sesquioxyde de chrome, préparé par voie humide, est toujours hydraté. Son aspect et ses propriétés le distinguent de celui dont nous venons de parler. Voici comment on le prépare. On ajoute à une dissolution concentrée de bichromate de potasse une certaine quantité d'acide chlorhydrique; puis on fait arriver dans le mélange chaud un courant de gaz acide sulfureux : bientôt le liquide devient d'un beau vert émeraude, couleur qui annonce la formation de *sesquichlorure de chrome* (Cr^2Cl^3). L'action réductrice de l'acide sulfureux sur l'acide chromique a donné naissance à ce produit; l'acide chromique s'est converti en sesquioxyde de chrome, que l'acide chlorhydrique a transformé en sesquichlorure. En versant de l'ammoniaque dans la liqueur devenue verte, on détermine un précipité gris bleuâtre de sesquioxyde de chrome hydraté ($Cr^2O^3 + 10aq$).

Ce composé est soluble dans les alcalis, dont il est séparé par l'ébullition, à un état d'hydratation différent du premier ($Cr^2O + 9aq$); il est également soluble dans les acides, quand même il aurait été déshydraté par une légère chaleur. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il devient tout à coup incandescent avant la température rouge : dès ce moment, les acides n'ont presque plus de prise sur lui.

Le sesquioxyde de chrome peut devenir transitoirement soluble dans l'eau par voie de dialyse, comme le sesquioxyde de fer et l'alumine.

Il est évident que le sesquioxyde de chrome anhydre a deux manières d'être. Le phénomène d'ignition qu'il manifeste avant d'atteindre la chaleur rouge, annonce qu'il s'opère un changement dans sa constitution moléculaire. Il présente donc un cas d'allotropie comme l'alumine et le sesquioxyde de fer, avec lesquels il est isomorphe dans les combinaisons.

A l'état de sel, cet oxyde éprouve souvent des modifications remarquables. Le sulfate va nous en donner un exemple.

Lorsqu'on abandonne, pendant plusieurs semaines, dans un

flacon mal bouché, 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré et 8 parties de sesquioxyde de chrome hydraté et desséché à 100°, on obtient un sel violet : par une simple ébullition, ce sel devient vert, et à 200° il devient rouge. Il est à remarquer que l'oxyde tiré du sulfate violet est gris verdâtre, et celui qui est tiré du sulfate vert est gris bleuâtre ; tous les deux sont hydratés : ce qui prouve que cette base se modifie, bien qu'elle soit engagée dans une combinaison. Au surplus, les sulfates différemment colorés donnent des réactions chimiques particulières qui rendent manifeste leur isomérie.

En résumé, le sesquioxyde de chrome anhydre présente deux états moléculaires différents, et même trois, lorsqu'il est combiné avec certains acides; de plus, il peut contracter plusieurs degrés d'hydratation. Quel que soit son état moléculaire actuel, le sesquioxyde de chrome aura toujours la même nature dès qu'il aura été fortement chauffé. Aussi en calcinant une substance chromée soit avec du borax, soit avec du phosphate de soude ammoniacal, ou avec du verre ordinaire, en un mot, avec un fondant quelconque, la masse prend-elle le plus souvent une belle couleur verte [1].

546 *bis*. **Oxydes de chrome industriels.** — Depuis quelques années on fabrique chez M. Kestner à Thann de grandes quantités d'un sesquioxyde de chrome hydraté d'une nuance tellement vive, qu'il remplace le vert de Schweinfurt dans les fabriques de papiers peints, et offre à l'industrie des toiles peintes une couleur verte des plus riches et des plus durables. De plus cette couleur peut être employée dans la peinture à l'huile et donne un ton magnifique permanent à la lumière artificielle et inaltérable à l'air et au soleil.

Voici le procédé de préparation suivant M. Guignet, inventeur breveté.

On calcine dans un four à réverbère, à la température du rouge sombre, un mélange de 3 parties d'acide borique cristallisé, et d'une partie de bichromate de potasse mis en bouillie épaisse avec de l'eau. Il y a dégagement d'oxygène et il reste un borate double de sesquioxyde de chrome et de potasse. En épuisant ce résidu par l'eau bouillante on décompose le double

[1] Quand on calcine du sesquioxyde de chrome avec de l'acide stannique et de la chaux (*pink colour*), la masse devient rouge (MALAGUTI). Le rubis renferme du chrome ; chauffé fortement, il devient vert ; en refroidissant il reprend sa couleur naturelle qui est le rouge.

sel, il se dissout du borate de potasse, et il reste du sesquioxyde de chrome bihydraté d'un vert magnifique.

On doit à M. Salvetat un *vert turquoise* que la lumière artificielle ne modifie pas, et qu'on prépare en calcinant 40 p. 0/0 d'alumine hydratée, 30 carbonate de cobalt, et 20 oxyde de chrome. On lave et on broie. Il serait impossible d'obtenir la nuance de cette composition par un mélange de bleu et de vert.

Le même chimiste a encore enrichi la palette des fabricants de papiers peints et de tissus imprimés, d'une couleur vert-herbe composée d'alumine et d'oxyde de chrome, qui, tout en étant moins vive et moins transparente que le vert Guignet, n'est pas dépourvue d'un mérite réel que les fabricants seuls savent apprécier.

ACIDE CHROMIQUE.

$CrO^3 = 50,28$ ou $628,50$.

547. **Préparation et propriétés de l'acide chromique** — Si à 100 volumes de dissolution froide de bichromate de potasse préparée à l'ébullition sur un grand excès de sel, on ajoute 120 à 150 volumes d'acide sulfurique exempt de sulfate de plomb, la masse du mélange liquide ne sera pas encore refroidie, que des aiguilles d'acide chromique commenceront à paraître.

On décante la portion liquide, et on met les cristaux sur une brique, ou une plaque de plâtre, ou encore mieux sur une plaque de dégourdi qui sera soumise à une forte pression pendant 40 à 60 heures.

Dans un volume de 2 litres, la cristallisation commençant environ $\frac{1}{4}$ d'heure après que le mélange est fait, on voit que la préparation de cet acide peut être une expérience de cours.

Ainsi préparé, l'acide chromique renferme toujours quelques centièmes d'acide sulfurique. Pour le purifier, on le dissout dans de l'eau, et l'on ajoute à la dissolution un peu de chromate de baryte : l'acide sulfurique se dépose alors à l'état de sulfate de baryte ; on attend que la liqueur soit devenue claire pour la décanter et la transporter ensuite, dans le vide de la machine pneumatique, sur de l'acide sulfurique. L'acide chromique qui cristallisera dans ces circonstances sera extrêmement pur.

La composition de cet acide (CrO^3) rappelle celle des acides manganique et sulfurique. La chaleur et la lumière le décomposent en oxygène et en sesquioxyde de chrome ; mais la dernière agit avec lenteur.

La facilité avec laquelle l'acide chromique abandonne une partie de son oxygène, fait prévoir la manière dont il se comportera à l'égard des substances avides de ce gaz.

Les bases facilement suroxydables ne pourront se combiner avec cet acide, parce qu'elles le réduiront en partie, ce qui fait qu'on ne connaît pas, par exemple, le chromate de protoxyde de fer.

L'acide sulfureux lui enlève la moitié de son oxygène, en donnant naissance à du sulfate de sesquioxyde de chrome.

L'acide chlorhydrique le décompose à son tour : il se forme de l'eau, du sesquichlorure de chrome et du chlore qui se dégage.

$$2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl.$$

L'action de cet hydracide sera encore plus prompte en présence de matières organiques, puisque ces matières elles-mêmes jouent le rôle d'agents réducteurs. En effet, l'alcool seul amène instantanément l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome ; car si l'on expose au soleil du linge ou du papier trempés dans une dissolution d'acide chromique, ils verdissent promptement.

Tous ces faits rendent compte des différents procédés, par voie humide, à l'aide desquels on tire l'oxyde de chrome du bichromate de potasse : ils placent l'acide chromique au rang des corps très-oxydants, et apprennent aux chimistes qu'il ne faut jamais filtrer ces dissolutions à travers le papier, ni les mettre en contact avec des matières organiques, ou avec toute autre substance douée de faculté réductrice.

L'acide chromique est suroxydé par l'eau oxygénée, et il passe à l'état d'acide perchromique. Ce fait peut être constaté, tout en se passant de l'emploi direct de l'eau oxygénée, mais en ayant recours à une réaction où il peut s'en former. Si, par exemple, on introduit dans un ballon un peu d'éther et d'eau, avec quelques gouttes d'acide chromique, et qu'on agite, l'éther devient d'une couleur bleue magnifique. Par l'agitation, en présence de l'air, l'éther s'acidifie ; en même temps il donne naissance à de l'eau oxygénée, qui fait passer l'acide chromique à l'état d'acide perchromique, corps bleu que l'éther dissout. Cependant, lorsque l'eau oxygénée acidulée par l'acide sulfurique ou par l'acide nitrique, agit sur l'acide chromique, elle le réduit à l'état de sesquioxyde de chrome au lieu de le suroxyder. Ce qui précède montre que l'acide chromique peut servir de réactif à l'eau oxygénée.

COMBINAISONS CHLORÉES DU CHROME.

Protochlorure de chrome...... $Cr\,Cl$ = 61,78 ou 772,25.
Sesquichlorure de chrome..... Cr^2Cl^3 = 159,06 ou 1988,25.

548. Préparation et propriétés des chlorures de chrome. — Quand on fait passer du chlore sur un mélange intime d'oxyde de chrome et de charbon chauffé dans un tube de porcelaine, il se forme du *sesquichlorure de chrome* en paillettes couleur fleur de pêcher. Sa composition (Cr^2Cl^3) correspond à celle du sesquioxyde de chrome. Chauffé dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, il abandonne le tiers de son chlore et se transforme en une matière blanche cristalline qui est le *protochlorure de chrome* ($CrCl$). Si celui-ci est soluble, l'autre ne l'est pas, mais il le devient instantanément si l'on jette, dans l'eau où il se trouve suspendu, une quantité infiniment petite ($\frac{1}{\cdots\cdots}$) du chlorure soluble. (PÉLIGOT.)

[Un corps qui, dans de pareilles circonstances, devient tout à coup soluble, constitue un des faits les plus bizarres de la chimie. Pour l'expliquer, on a supposé que cette faible quantité de protochlorure de chrome enlève à une portion équivalente de sesquichlorure le chlore nécessaire pour devenir sesquichlorure lui-même; mais celui-ci, se formant au milieu de l'eau, s'hydrate et s'y dissout : le nouveau protochlorure agit à son tour sur une nouvelle portion de sesquichlorure insoluble; de sorte que toute la masse est de proche en proche réduite, d'abord à l'état de protochlorure, ensuite à l'état de sesquichlorure hydraté, et par conséquent devient soluble.]

Une dissolution aqueuse de protochlorure de chrome absorbe rapidement l'oxygène de l'air et bleuit; dans ces circonstances, le protochlorure passe à l'état d'oxychlorure Cr^2Cl^2O.

Le sesquichlorure de chrome peut, lui aussi, donner naissance à un oxychlorure (Cr^2O^2Cl), lorsqu'on décompose à froid la dissolution aqueuse par de l'azotate d'argent. Ce fait paraît prouver que, dans le sesquichlorure de chrome, le chlore occupe deux places distinctes.

SELS A BASE D'OXYDE DE CHROME.

549. Caractères des sels à base d'oxyde de chrome. — Les *sels chromés* se divisent en deux classes, dont l'une comprend

ceux qui renferment le chrome à l'état d'acide. Les sels à base chromée se divisent en sels à base de protoxyde, et en sels à base de sesquioxyde. Les premiers sont très-peu nombreux, car on n'en connaît que deux : l'acétate et le sulfate double de protoxyde de chrome et de potasse (tous deux trop peu importants pour qu'on en parle). Ils se distinguent par la nature du dépôt que donne la potasse dans leurs dissolutions. Ce précipité, d'abord brun foncé, devient immédiatement brun clair, en dégageant de l'hydrogène. C'est qu'il passe de l'état de protoxyde à celui d'oxyde intermédiaire (CrO,Cr^2O^3), aux dépens de l'oxygène de l'air.

Les sels à base de sesquioxyde de chrome sont verts, violets ou rouges. Les alcalis fixes versés dans leurs dissolutions y font naître un dépôt verdâtre ou violet soluble dans un excès de réactif : la liqueur alcaline verte se décolore par l'action de la chaleur, parce qu'elle abandonne l'oxyde qu'elle tient en dissolution.

L'ammoniaque en excès donne lieu à un dépôt violet grisâtre, et la liqueur surnageante devient rouge, ce qui indique qu'une partie du sesquioxyde est dissoute par le réactif. Fait-on bouillir, la liqueur se décolore, et tout l'oxyde se précipite.

Tous les sels à base de chrome, chauffés avec de l'azotate de potasse, passent à l'état de chromate de potasse et donnent à la masse une couleur jaune intense.

Enfin tous les sels chromés, essayés au chalumeau, communiquent au flux une belle couleur vert-émeraude.

SELS A ACIDE CHROMIQUE.

550. **Caractères des chromates.**— Les *chromates neutres* sont tous jaunes ; les *chromates acides* sont rouges ou orangés. Indépendamment de leur couleur, on distingue les chromates solubles aux teintes brillantes des précipités auxquels ils donnent lieu lorsqu'ils sont mis en contact avec des dissolutions salines métalliques. Ainsi les dissolutions plombiques sont précipitées en jaune, les mercuriques en rouge clair, les argentiques en rouge foncé.

Chauffés avec de l'acide chlorhydrique alcoolisé, ou bien traités par un courant de gaz acide sulfureux, les chromates dissous verdissent, car leur chrome est ramené à l'état de sesquioxyde ou de sesquichlorure.

Tous les chromates dégagent une vapeur rouge foncé, lors-

qu'on les chauffe après les avoir mêlés avec du sel marin fondu et un peu d'acide sulfurique concentré.

Toutes les fois qu'on chauffe un chromate métallique dont l'oxyde ne jouit pas d'un pouvoir basique assez puissant pour conserver à l'acide sa stabilité sous l'influence de la chaleur, cet acide se décompose, perd la moitié de son oxygène et passe à l'état d'oxyde chromique, lequel s'unit avec l'oxyde qui servait primitivement de base au chromate et forme à son tour une combinaison définie, quelle que soit d'ailleurs la quantité excédante de ce dernier oxyde.

En partant de ce principe, M. Persoz a obtenu l'oxyde chromocuivrique (Cr^2O^3,CuO) en calcinant fortement le chromate de cuivre $CrO^3,3CuO$, et cet oxyde salin paraît applicable comme couleur à la céramique et même aux toiles peintes.

Les chromates les plus employés sont ceux à base de potasse et à base de plomb. Ici, nous ne nous occuperons que des premiers ; nous nous réservons de faire mention des autres à l'étude générale du plomb.

CHROMATE DE POTASSE.

$1KO,CrO^3 = 97{,}42$ ou $1217{,}80$.

551. Propriétés et usages du chromate de potasse. — La préparation du *bichromate de potasse* (545) nous est maintenant si bien connue, que son nom nous permet de comprendre que si l'on ajoute à ce sel autant de potasse qu'il en renferme, il passera à l'état de *chromate neutre.*

Ce dernier sel est jaune ; il cristallise comme le sulfate de potasse avec lequel il est isomorphe.

Ce sel renferme :

Acide chromique........	51,60
Potasse.................	48,40
	100,00

Il a une saveur fraîche, amère, désagréable et persistante. Quand on le chauffe, il devient rouge, mais le refroidissement lui rend sa couleur jaune. Il est soluble dans deux fois son poids d'eau à 15°, et il est presque complétement insoluble dans l'alcool. Sa dissolution a la réaction alcaline, et bleuit le papier rouge de tournesol. Ce sel a une faculté colorante si grande qu'il peut

communiquer à 40,000 fois son poids d'eau une teinte jaune très-sensible.

Le chromate de potasse exerce une action toxique sur l'économie animale. Il est employé à la préparation des chromates; il sert aux indienneurs pour teindre les tissus en jaune à l'aide de l'acétate de plomb.

BICHROMATE DE POTASSE.

$KO,2CrO^3 = 147,70$ ou $1846,30$.

552. **Propriétés et usages du bichromate de potasse.** — Le *bichromate de potasse* se présente sous forme de larges tables rectangulaires d'un rouge intense : sa poussière est orange, sa saveur est fraîche, amère et métallique. Il se dissout dans 10 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau chaude.

On trouve dans ce sel :

Acide chromique........	68,10
Potasse.................	31,90
	100,00

Il se décompose à la chaleur blanche et dégage de l'oxygène. Il ne faut pas oublier que le bichromate de potasse attaque les creusets d'argent dans lesquels on le fait fondre.

Lorsqu'on verse 10 parties d'acide sulfurique sur 9 parties d'un mélange contenu dans une cornue, et formé de 10 parties de sel marin, et de 17 parties de bichromate de potasse préalablement fondu dans un creuset de terre, il se dégage une vapeur rutilante qui, condensée dans un récipient entouré de glace, constitue l'*acide chlorochromique* (CrO^2,Cl). Ce corps a l'aspect d'un liquide rouge très-foncé, volatil, fumant, et dont les vapeurs rappellent celles de l'hypoazotide (91). Ce corps communique à l'hydrogène la propriété de brûler avec une flamme blanche éclatante qui dépose une couche verte d'oxyde de chrome sur les corps froids qu'on lui oppose. L'expérience peut être faite avec une capsule de porcelaine (*fig.* 174).

Le bichromate de potasse sert dans les laboratoires aux mêmes usages que le chromate neutre, et souvent on l'emploie de préférence, parce qu'il contient plus d'acide chromique.

On a prétendu, dans ces derniers temps, que le bichromate de

potasse est doué de propriétés antisiphylitiques, et qu'il peut remplacer les préparations mercurielles.

Les fabricants de toiles peintes s'en servent comme *rongeur*,

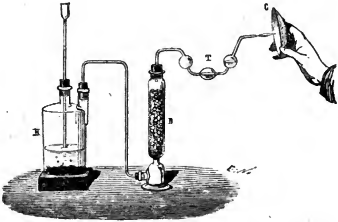


Fig. 174. — Appareil pour constater l'éclat que l'acide chlorochromique communique à la flamme de l'hydrogène.

H source d'hydrogène.
D chlorure de calcium spongieux.
T tube à boules renfermant de l'acide chlorochromique.
C capsule de porcelaine pour obtenir des taches vertes.

attendu qu'il décolore les matières organiques tinctoriales en les oxydant.

Il est à remarquer que dans l'industrie des toiles peintes, le chromate sert comme matière colorante, et le bichromate comme matière décolorante..

Enfin le bichromate de potasse est employé à la préparation du vert Plessy, dont les propriétés nous paraissent assez remarquables pour que nous disions le moyen de nous le procurer, d'après une communication faite par M. Plessy lui-même.

On dissout dans 10 parties d'eau bouillante 1 partie de bichromate de potasse, et on ajoute 3 litres de biphosphate de chaux, et 1 kil. 250 grammes de cassonade. Il se produit au bout de quelque temps un dégagement tumultueux de gaz qu'on est obligé de modérer par arrosement de la mousse. Lorsque la réaction s'est calmée, on abandonne le tout, et du jour au lendemain le vert se dépose. On décante le liquide surnageant, et le

précipité est lavé jusqu'à disparition de réaction acide; il est ensuite recueilli sur un filtre et desséché.

Ce vert est inaltérable à la lumière : l'hydrogène sulfuré ne le ternit pas; les acides même concentrés ne le détruisent pas. Son emploi et sa fixation par l'albumine en impression n'offrent d'autre inconvénient qu'une nuance un peu pâle. Il a été employé en impression fond uni sur papier donnant un vert d'eau très-agréable. Il a été appliqué en fond uni également comme couleur à l'huile pour les travaux du Louvre. (*Répertoire de chimie appliquée* de Barreswil.)

MM. Bécourt et Chevalier ont observé que les ouvriers qui travaillent à la fabrication du bichromate de potasse sont exposés à des accidents particuliers, notamment à la destruction de la membrane muqueuse du nez. Il paraîtrait que cette affection n'atteint pas les ouvriers qui font usage de tabac à priser, et que les parties dont la peau est dénudée sont vivement attaquées. Les animaux courent les mêmes dangers que les hommes.

ALUN DE CHROME.

$$KO,SO^3,Cr^2O^3,3SO^3 + 24aq = 499,70 \text{ ou } 6246,30.$$

On sait que l'*alun ordinaire* est un sulfate double d'alumine et de potasse, et qu'il est le type de la *série des aluns*.

Tous les termes de cette série sont isomorphes et semblablement constitués : or le sesquioxyde de chrome étant isomorphe avec l'alumine, si par la pensée on le met à la place de celle-ci dans l'alun ordinaire, on aura l'alun de chrome; de même, si l'on remplaçait l'alumine par du sesquioxyde de fer, il en résulterait de l'alun de fer.

L'alun de chrome ne diffère donc de l'alun ordinaire que parce qu'il renferme du chrome au lieu d'aluminium. En effet :

Alun ordinaire. . $KO,SO^3,Al^2O^3,3SO^3 + 24aq.$
Alun de chrome. $KO,SO^3,Cr^2O^3,3SO^3 + 24aq.$

Si dans l'alun de chrome on remplace la potasse par de la soude, ou par de l'ammoniaque associée à une molécule d'eau, on aura deux autres aluns correspondant à ceux que l'on obtient en opérant une pareille substitution sur l'alun ordinaire.

553. Préparation et propriétés de l'alun de chrome. — Le procédé le plus commode pour obtenir l'*alun de chrome* con-

siste à dissoudre à une douce chaleur 150^gr de bichromate de potasse dans un peu moins d'un litre d'eau et à y ajouter 250^gr d'acide sulfurique ; on laisse refroidir, puis on verse peu à peu dans le mélange 60^gr d'alcool. Au bout de 24 heures, on trouvera au fond du vase environ 150^gr d'alun de chrome.

Ce sel est rouge violet, et cristallise en beaux octaèdres. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool : sa dissolution est d'un violet sale ; chauffée graduellement jusqu'à 80°, elle devient verte et ne donne plus de cristaux d'alun. En effet, en évaporant la dissolution devenue verte, on obtient une masse incristallisable, d'où l'on ne tire pas directement le sulfate vert de chrome. D'un autre côté, si l'on mêle du sulfate violet avec du sulfate de potasse, on obtient de l'alun de chrome, tandis qu'un pareil mélange fait avec du sulfate vert donne la même masse amorphe, dans laquelle se change l'alun de chrome dissous et chauffé à 80°. De plus, si l'on verse du chlorure de barium sur la dissolution verte, il ne se précipite pas autant de sulfate de baryte que si la dissolution était violette. Ce qui prouve que non-seulement le type alun a disparu, mais qu'il s'est opéré une modification telle, qu'une portion de l'acide sulfurique est devenue latente.

L'alun de chrome renferme :

Potasse............... =	9,27	Sulfate de potasse....	17,27
Acide sulfurique .... =	8,00		
Sesquioxyde de chrome... =	15,51	Sulfate de chrome....	39,51
Acide sulfurique .... =	24,00		
Eau.................... =	43,22	Eau.................	43,22
	100,00		100,00

Il est employé en teinture à la place du bichromate de potasse.

554. Analogies entre le manganèse, le fer et le chrome. — Ces trois métaux sont infusibles, ou très-difficilement fusibles. Leur équivalent est à peu près le même :

Manganèse	27,50
Fer..................	28,00
Chrome.....	26,28

On les rencontre souvent réunis dans les mêmes minéraux. Ils forment avec l'oxygène des séries de combinaisons dont plusieurs termes sont pareillement constitués.

	MANGANÈSE.	FER.	CHROME.
Protoxyde	Mn O	Fé O	Cr O
Sesquioxyde	Mn^2O^3	Fe^2O^3	Cr^2O^3
Acide	Mn O^3	Fe O^3	Cr O^3
Acide supérieur	Mn^2O^7		Cr^2O^7
Oxyde salin	Mn O,Mn^2O^3	Fe O,Fe^2O^3	Cr O,Cr^2O^3.

Leurs protoxydes sont des bases puissantes; leurs sesquioxydes sont des bases faibles : à mesure que les trois métaux s'enrichissent d'oxygène, ils s'approchent de la nature acide. Avec les corps halogènes ils forment des séries parfaitement parallèles. Les combinaisons qui se correspondent par leur composition, se correspondent souvent par leur constitution, et sont isomorphes entre elles.

On le voit, ces rapprochements justifient les chimistes qui n'étudient jamais séparément le manganèse, le fer et le chrome.

NICKEL.

Ni = 29,50 ou 368,75.

555. **Préparation du nickel.** — Le minerai le plus riche en *nickel* (métal découvert en 1751 par Cronstedt) est un arséniure (NiAs) connu sous le nom de *kupfer-nickel*. Il y a aussi un produit d'usine, appelé *speiss*, fort répandu dans le commerce : c'est un sulfoarséniure qui contient presque la moitié de son poids de nickel, et qu'on exploite de préférence. Voici la description très-succincte du procédé proposé par M. Cloez.

Le minerai (kupfer-nickel ou speiss) doit être pulvérisé et grillé avec soin dans une espèce de fourneau à vent. Le résidu est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré; la dissolution est décantée et mêlée à une quantité de bisulfite de soude telle que l'acide sulfureux se trouve en grand excès : on chauffe jusqu'à ébullition pour compléter la réduction de l'acide arsénieux, et pour chasser l'excès d'acide sulfureux.

On fait passer ensuite dans la liqueur acide encore tiède un courant de gaz acide sulfhydrique pour précipiter le reste de l'arsenic en même temps que le cuivre, l'antimoine, le plomb, le bismuth ; on laisse reposer pendant 12 heures le liquide saturé d'acide sulfhydrique ; on sépare par le filtre le précipité des sulfures produits, puis on évapore à sec la liqueur claire contenant, outre le nickel, un peu de cobalt et de fer.

Le résidu de l'évaporation traité par l'eau donne une solution

presque neutre, qu'on traite par le chlore ou par le chlorate de potasse, après addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique; le fer et le cobalt passent ainsi à l'état de perchlorure; on ajoute alors du carbonate de baryte ou du carbonate de chaux pour précipiter à l'état de sesquioxydes les métaux perchlorés; la séparation est complète à la température de l'ébullition.

Si la liqueur ne contient pas assez d'acide sulfurique pour précipiter toute la baryte ou la chaux qui a servi à la réaction, il faudrait en ajouter suffisamment pour précipiter tous les sulfates insolubles et les oxydes métalliques à la fois, qu'on séparerait simultanément par la filtration.

La liqueur filtrée ne renferme plus que du nickel, qu'on sépare par un carbonate alcalin. Le carbonate de nickel, converti en oxalate et chauffé à un violent feu de forge dans un creuset fermé, donnera le nickel pur. Si à cette même température on chauffe dans un creuset brasqué le carbonate de nickel, on aura le métal moins pur, mais assez pour être employé dans les arts.

556. **Propriétés du nickel.** — Le nickel est un métal blanc un peu grisâtre, à cassure fibreuse. Il est plus ductile à la filière qu'au laminoir, et l'on peut en faire des fils assez fins. Il est plus tenace que le fer. (H. Deville.) Après le manganèse, il est le plus dur des métaux. Il a une densité de 8,66, ou de 8,27, suivant qu'il est forgé ou fondu. Il est doué, comme le fer, de la propriété magnétique, qu'il perd vers 400°. Il est moins fusible que le fer, et plus que le manganèse.

A la température ordinaire le nickel ne s'altère pas à l'air; mais il s'oxyde sous l'influence de la chaleur. Quand on le chauffe dans un creuset brasqué, il se combine avec une certaine quantité de carbone et forme une espèce de *fonte* qu'on ne peut décarburer que par la cémentation.

Quoique rapproché du fer, le nickel ne précipite pas le cuivre de ses dissolutions salines. L'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau et l'acide chlorhydrique ordinaire ne l'attaquent que très-faiblement; l'acide nitrique au contraire l'attaque avec une grande facilité.

Allié au fer dans la proportion d'un centième, il lui communique la propriété de ne pas se rouiller; avec le cuivre, le zinc et l'étain, il forme l'alliage employé dans l'économie domestique, sous le nom d'*argentan*, *packfond*, *maillechort*, dont nous nous occuperons spécialement à l'article cuivre. La confection de cet

alliage absorbe presque tout le nickel que l'on fabrique annuellement[1].

Le nickel donne un protoxyde (NiO) et un sesquioxyde (Ni^2O^3). Le premier, qui constitue la base des sels de nickel, a l'aspect d'une poudre verte, et se prépare en calcinant le carbonate de nickel; le second n'est point salifiable, il est amorphe, pulvérulent et noirâtre, et on l'obtient en versant de l'hypochlorite de soude sur du carbonate de nickel. Comme en préparant le nickel nous avons appris de quelle manière on se procure le carbonate de ce métal, nous connaissons aussi la marche à suivre pour avoir les deux oxydes.

Avec le chlore le nickel forme un chlorure correspondant au protoxyde. Ce composé est jaune quand il est sec, et vert quand il est hydraté. Aussi sert-il d'encre sympathique, comme nous l'avons vu ailleurs (311).

SEL DE NICKEL.

Les sels de nickel n'ont pas assez d'importance pour que nous en fassions une étude spéciale. Nous dirons seulement quelques mots du sulfate de nickel pour rectifier une erreur relative à son prétendu trimorphisme.

SULFATE DE NICKEL.

$$NiO,SO^3 + 7aq = 140,50 \text{ ou } 1756,25.$$

557. [**Le sulfate de nickel n'est pas trimorphe.** — Une dissolution de *sulfate de nickel* soumise à l'évaporation abandonne, entre 50° et 70°, des prismes obliques; entre 30° et 40°, des prismes à base carrée, et entre 15° à 20°, des cristaux rhomboïdaux droits. Comme on avait cru que ces trois espèces différentes de cristaux avaient identiquement la même composition, on en avait conclu que le sulfate de nickel était trimorphe. Mais M. Marignac ayant fait voir que les cristaux à base carrée contiennent seulement 6 équivalents d'eau, il est évident que

[1] En Angleterre, on fait un singulier usage du nickel : on fabrique, dit-on, de l'argenterie dont l'alliage se compose de parties égales de nickel et d'argent. Cet alliage sert aux essais des orfèvres, comme s'il était formé de 19 parties de cuivre et 81 parties de fin; de façon qu'on croit acheter de l'argenterie au titre de $\frac{800}{1000}$, qui n'est en réalité que de $\frac{500}{1000}$.

le sulfate de nickel n'est pas trimorphe; et lorsque les cristaux rhomboïdaux droits se convertissent par l'action des rayons solaires en cristaux prismatiques à base carrée, c'est qu'ils perdent un équivalent d'eau.

Le sulfate de nickel paraît être un des corps les plus athermanes, et pour la chaleur obscure, il semblerait l'être tout à fait : sur 69 rayons émanant d'une lampe de Locatelli, 8 seulement traversent une plaque de sulfate de nickel épaisse de 2 millimètres. (PERSCH).]

558. **Caractères chimiques des sels de nickel.** — Les sels hydratés à base d'oxyde de nickel sont d'un beau vert; quand ils sont solubles, ils ont une saveur qui, d'abord sucrée, devient ensuite âcre et métallique; leurs dissolutions, traitées par un alcali fixe, donnent lieu à un précipité vert-pomme d'oxyde hydraté : ce dépôt n'a pas lieu en présence de matières organiques. Si les dissolutions sont très-acides, l'ammoniaque ne les trouble pas, mais elle leur communique une superbe couleur bleue. Si elles sont neutres, et si l'ammoniaque n'est point en excès, la précipitation de l'oxyde n'est que partielle : un peu plus d'ammoniaque fait disparaître l'oxyde déjà séparé, et la liqueur devient bleue; ce qui prouve que l'oxyde de nickel est soluble dans l'ammoniaque.

Les sels de nickel sont donc caractérisés par la couleur verte, par la nature du précipité que les alcalis fixes déterminent dans leurs dissolutions, et par la belle teinte bleue que celles-ci prennent sous l'influence d'un excès d'ammoniaque.

COBALT.

Co = 29,50 ou 368,75.

Nous ne nous arrêterons pas à la préparation du *cobalt*, métal découvert par Brandt en 1733, et qui n'est l'objet d'aucune application directe : nous parlerons seulement de son principal oxyde, qui est la base des belles couleurs bleues minérales dont les arts tirent un si grand parti, et nous commencerons par faire connaître les matières premières dont on l'extrait en grand.

OXYDE DE COBALT.

CoO = 37,50 ou 468,75.

559. **Nature et traitement des principaux minerais**

de cobalt pour en tirer l'oxyde de cobalt. — Les principaux minerais du cobalt sont : le *cobalt arsenical*, et le *cobalt gris*.

Le premier cristallise en cubes simples ou modifiés; il a une couleur d'un gris d'acier pur; il est composé d'arsenic, d'un peu de soufre, de fer, de nickel et de cobalt, dont il renferme environ 20 p. 0/0. Il est surtout abondant en Allemagne.

Le second est un arséniosulfure de cobalt, avec de faibles quantités de fer et de nickel; il est d'un gris clair teinté de rouge; il a un éclat fortement métallique, et cristallise en cubes ou en octaèdres. On le trouve principalement à Tunaberg et à Skuterud en Suède : il contient 32 à 34 p. 0/0 de cobalt.

Voici quel est le traitement de ces deux minerais pour en extraire l'oxyde de cobalt.

En fondant un mélange composé de carbonate de soude, de soufre et de minerai, on obtient un culot de sulfure de cobalt et une scorie de sulfarséniate de soude, qu'on fait disparaître avec de l'eau ; le culot est traité par l'acide sulfurique étendu, et converti en sulfate de cobalt. Au moyen d'un alcali fixe on met en liberté l'oxyde.

Ainsi préparé, l'oxyde est loin d'être pur : il contient beaucoup de fer, dont on le débarrasse en le dissolvant dans l'acide nitrique, et en versant dans la dissolution une quantité de carbonate de soude strictement suffisante pour précipiter l'oxyde de fer. L'oxyde de cobalt qui se déposera de la dissolution par un excès d'alcali, satisfera à toutes les exigences de l'industrie; mais, pour le chimiste, il ne sera pas encore assez pur, car il pourrait renfermer encore des traces de nickel. Pour l'avoir à un grand état de pureté, on le précipite de sa dissolution nitrique à l'état de carbonate, et on le convertit en oxalate qu'on dissout ensuite dans de l'ammoniaque : cette dernière dissolution, abandonnée à l'air, laisse déposer tout le nickel sous forme d'une poudre verte, composée d'oxalate double de nickel et d'ammoniaque. Le cobalt reste dans la dissolution qu'il colore en rose; on le précipite en le faisant bouillir avec du carbonate de potasse. Le carbonate de cobalt, chauffé en vase clos, se décompose, perd son acide carbonique, et l'oxyde reste avec l'aspect d'une poudre gris-cendre foncé. L'oxyde de cobalt, préparé par voie humide, est hydraté et a une couleur bleu-lavande. Mais par la calcination, il prend la couleur propre à l'oxyde anhydre.

560. **Propriétés de l'oxyde de cobalt.** — Cet oxyde est la base des sels cobaltiques. Calciné à l'air, il noircit et augmente

de poids, parce qu'il absorbe de l'oxygène. Après avoir été calciné, sa composition est devenue celle d'un oxyde salin formé par la réunion du protoxyde et du sesquioxyde (CoO,Co^2O^3). Tel est l'oxyde du commerce.

L'oxyde de cobalt est un peu volatil. De deux plaques de porcelaine, exposées à une haute température, la blanche placée à côté de l'autre qui sera enduite de cet oxyde, se colorera en bleu ; preuve incontestable qu'une partie de l'oxyde, par sa volatilisation, a passé d'une plaque à l'autre.

L'oxyde de cobalt calciné avec de l'alumine forme une couleur bleue, remarquable par sa beauté et sa fixité. Si l'on ajoute à une dissolution de 100 grammes d'alun une autre dissolution d'un sel de cobalt en quantité suffisante pour qu'on y trouve 2 grammes de protoxyde ; si l'on verse ensuite dans ce mélange une portion convenable de bicarbonate de potasse, on obtiendra un précipité qui, chauffé à une très-forte chaleur, formera une couleur bleue dont les peintres à l'huile, et même les peintres sur poterie, font beaucoup de cas[1].

On a profité de la propriété qu'a l'oxyde de cobalt de bleuir l'alumine, pour distinguer cette terre de la magnésie, dans les essais au chalumeau. On n'a qu'à diriger le dard de la flamme sur un fragment d'un minerai aluminifère, humecté préalablement par un peu de nitrate de cobalt et reposant sur du charbon, pour voir la surface du minerai devenir bleue. Si l'on faisait un pareil essai sur un minerai magnésien, la coloration serait rose.

561. **Applications de l'oxyde de cobalt.** — Il existe peu de substances douées d'une faculté colorante aussi énergique que l'oxyde de cobalt. Une très-faible quantité de cet oxyde suffit pour colorer une masse considérable de borax, de verre, ou d'un fondant quelconque. Aussi, de tous les essais au chalumeau, celui du cobalt est le plus facile à cause de la teinte vive que prennent les fondants[2].

L'oxyde de cobalt est principalement employé à la fabrication du *smalt*. Le smalt est une espèce de verre bleu que l'on prépare, en fondant ensemble du minerai de cobalt grillé, du sable blanc

[1] L'emploi du bicarbonate de potasse est fondé sur l'observation que le précipité auquel il donne lieu, développe, après avoir été calciné, une couleur plus brillante que celle qu'aurait développée le précipité obtenu par le simple carbonate.

[2] On a remarqué que, dans cette série d'essais, le borax vaut mieux que le phosphate de soude ammoniacal pour découvrir des traces de cobalt.

et du carbonate de potasse : pendant la fusion, il se réunit ordinairement au fond du creuset une certaine quantité de *speiss*; mais la masse principale constitue le smalt qu'on pulvérise et qu'on soumet à la lévigation. Cette substance est employée, sous le nom d'*azur*, pour rendre plus agréable à l'œil la blancheur des tissus et du papier; elle sert comme couleur dans la fabrication des papiers peints et dans la décoration des poteries.

PROTOCHLORURE DE COBALT.

$CoCl = 65$ ou $812{,}50$.

562. **Préparation et propriétés du protochlorure de cobalt.** — Lorsqu'on attaque le protoxyde de cobalt ou son carbonate avec de l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur qui par l'évaporation fournit des cristaux couleur grenat de protochlorure de cobalt. Ces cristaux sont anhydres, et ont la singulière propriété de devenir bleus lorsqu'ils sont convenablement chauffés : en effet, si l'on en met une certaine quantité dans un tube qu'on fermera à la lampe, et si on le chauffe, on le voit prendre une couleur bleue magnifique; par le refroidissement il reprendra sa couleur primitive. On serait tenté d'abord de croire que ce changement est un effet de déshydratation; mais si l'on observe attentivement l'intérieur du tube, on ne remarque pas, dansla partie froide, la moindre trace d'eau condensée. Il est donc probable que ce phénomène n'est qu'un cas d'isomérisme, et qu'il se rattache plutôt à un mouvement moléculaire qu'à un changement de composition. Observons que le même phénomène a lieu lorsqu'on opère sur une dissolution : effectivement, si l'on concentre, par l'ébullition, une dissolution de chlorure de cobalt qui est rose, elle devient bleue; étendue d'eau, elle redevient rose. Ou, si l'on veut, au lieu de concentrer la dissolution, on n'a qu'à y verser un excès d'acide chlorhydrique pour la faire virer au bleu. Admettra-t-on que, dans ce dernier cas, les phénomènes que l'on observera seront l'effet d'hydratations et de déshydratations successives? Cela ne serait pas impossible, mais il vaut mieux les considérer comme la conséquence de modifications moléculaires, si l'on veut rapprocher ce qui se passe dans un milieu liquide de ce qui arrive dans un milieu sec.

Il est inutile, puisqu'on en a parlé ailleurs (311), de revenir sur le parti que l'on tire de cette propriété du chlorure de cobalt, pour fabriquer une encre sympathique.

SELS A BASE DE PROTOXYDE DE COBALT.

Les sels cobaltiques dont il va être question, sont l'*azotate*, le *phosphate* et l'*arséniate*. Le premier parce qu'il sert dans les essais au chalumeau pour découvrir et distinguer l'alumine de la magnésie ; les deux derniers parce qu'on les emploie dans la fabrication du *bleu Thenard*, couleur qui pendant longtemps a été en faveur près des peintres.

AZOTATE DE COBALT.

$$CoO,AzO^5 + 2aq = 109{,}50 \text{ ou } 1368{,}75.$$

563. **Préparation de l'azotate de cobalt.** — On prépare l'*azotate de cobalt* en traitant l'oxyde de ce métal par l'acide azotique. En évaporant la dissolution, on obtient des cristaux rouges déliquescents, qui se décomposent par la chaleur comme tous les azotates.

PHOSPHATE DE COBALT ET ARSÉNIATE DE COBALT.

564. **Préparation du phosphate et de l'arséniate de cobalt.** — C'est à une double décomposition, qui s'opère en versant du phosphate ou de l'arséniate de soude dans une dissolution d'un sel de cobalt quelconque, que l'on doit le *phosphate* et l'*arséniate de cobalt*. Le premier de ces deux sels est violet foncé ; le second est d'un beau rose, et par une forte chaleur devient lilas : l'un et l'autre sont amorphes et insolubles.

BLEU THENARD.

565. **Préparation du bleu Thenard.** — La calcination d'un mélange composé d'un volume de phosphate de cobalt et de huit volumes d'alumine en gelée, au lieu de six, si à la place de phosphate on se sert d'arséniate, donne le *bleu Thenard*. Malheureusement cette belle couleur noircit par l'action de la lumière. Gay-Lussac pensait que cette altération provenait de la réduction de l'oxyde ; effectivement, la couleur noircie redevient bleue quand on lui rend de l'oxygène. A cet effet, il suffit de la calciner, à l'abri de l'air, avec du peroxyde de mer-

cure. Mais lorsque la couleur s'altère après qu'elle a été employée, son altération est irréparable.

Le *bleu Thenard* était destiné autrefois à remplacer une couleur naturelle très-coûteuse tirée du *lapis-lazuli* et qui porte le nom d'*outremer*. Plus tard, on a voulu employer, au lieu de cette dernière, l'*outremer artificiel* ou *bleu Guimet* ; mais on a fini par reconnaître que si cette substance rend des services incontestables à la peinture, elle est loin de pouvoir tenir la place du lapis-lazuli [1].

566. Caractères distinctifs des sels de cobalt. — Tous les sels de cobalt sont colorés en rouge, en violet ou en lilas.

Leurs dissolutions, traitées par les alcalis fixes, donnent lieu à un dépôt bleu-violet d'oxyde de cobalt hydraté. Si elles sont acides, l'ammoniaque les fait virer au brun-acajou, mais n'y détermine pas de précipité. L'effet est pareil si, tout en étant neutres, elles contiennent beaucoup de sel ammoniac.

L'acide sulfhydrique ne produit pas de précipité dans les dissolutions cobaltiques acides ; il donne lieu à un dépôt de sulfure de cobalt si elles sont neutres, mais la quantité est loin de représenter la totalité du cobalt dissous.

1 Le *bleu Guimet* est aujourd'hui l'objet d'une fabrication en grand; car, indépendamment de l'importante consommation qui s'en fait dans la peinture à l'huile, la décoration des toiles peintes en absorbe une quantité considérable. Le bleu éclatant que l'on admire sur les étoffes de prix, n'est autre que le *bleu Guimet* fixé à l'aide du blanc d'œuf et de la vapeur.

L'outremer artificiel est le résultat de l'action du sulfure de sodium sur l'argile très-alumineuse. Le *Dictionnaire des Arts et Manufactures*, article *Outremer*, en fait connaître les procédés de fabrication.

On trouve dans le commerce des outremers de prix très-différents, qu'il importe aux consommateurs de comparer entre eux, pour savoir si leur prix est en rapport avec leurs qualités réelles.

Voici le procédé de comparaison que M. Barreswill recommande; s'il n'est pas scientifique, il n'en est pas moins fort utile et fort sûr.

Nous allons reproduire la description telle que l'auteur la donne lui-même :

« J'emploie, pour l'essai des outremers, du sulfate de baryte artificiel préparé « dans des liqueurs fortement acides, lavé avec soin, et desséché exactement. Je fais « deux pesées de 20 grammes chacune de sulfate de baryte que je mets dans deux « mortiers, et je tare exactement dans deux petites capsules les deux échantillons « d'outremer que j'ai à comparer (environ un demi-gramme à un gramme). Avec « une partie de l'un de ces échantillons que je verse dans l'un des mortiers, je com- « pose avec le sulfate de baryte une certaine teinte bleu clair, et avec l'autre, versée « peu à peu dans le second mortier, je fais une teinte aussi rapprochée que pos- « sible, puis je porte les deux capsules dans la balance, et je note la perte de poids « de l'une et de l'autre qui correspond à l'outremer employé; la comparaison des « poids me donne la valeur comparative des outremers.... »

Inutile de dire que ce procédé peut être employé pour toutes les poudres colorées, notamment pour l'azur.

Les phosphates et les arséniates solubles, versés dans les dissolutions cobaltiques neutres, donnent naissance, les premiers à un précipité bleu de phosphate de cobalt, les seconds à un précipité rose d'arséniate de la même base.

Enfin, le chalumeau est le réactif le plus sûr et le plus commode pour reconnaître les composés de cobalt, car le fondant pyrognostique se colore en bleu d'une manière persistante, quelque petite que soit la quantité de cobalt contenue dans la matière que l'on essaie.

567. **Rapprochements entre le cobalt et le nickel.** — Chacun de ces métaux produit un oxyde indifférent et un oxyde singulier : les deux oxydes indifférents sont solubles dans l'ammoniaque ; leurs sels sont tous colorés et leurs compositions se correspondent dans les deux séries. Aussi les deux sulfates (de nickel et de cobalt) peuvent-ils, suivant les circonstances, cristalliser avec 7 ou 6 équivalents d'eau ; ils ont beaucoup de tendance à former des sels doubles avec les sulfates alcalins : les deux azotates cristallisent avec deux équivalents d'eau ; les deux carbonates sont basiques. En général, les sels de ces deux métaux ont, dans leurs réactions, une allure qui rappelle celle des composés salins du *groupe magnésien* [1]. Enfin, le cobalt et le nickel ont à peu près le même poids atomique, et ils s'accompagnent de telle sorte que l'on trouve presque toujours du nickel là où il y a du cobalt, et réciproquement.

RÉSUMÉ.

544. On obtient le *chrome* (Cr) pur et cristallisé, en faisant arriver de la vapeur de sodium sur du chlorure anhydre de chrome Ce métal est inattaquable par les acides les plus énergiques.

545. La matière première d'où l'on tire tous les produits chromés est le *fer chromé* (FeO,Cr^2O^3). On calcine celui-ci avec de l'azotate de potasse pour obtenir du chromate de cette base, qu'on change ensuite en bichromate de potasse. Avec ce sel, on peut préparer l'acide chromique, et par conséquent tous les chromates. On peut aussi préparer l'oxyde de chrome, et par conséquent, tous les sels chromés.

546. En calcinant du bichromate de potasse avec du soufre, on obtient le *sesquioxyde de chrome* (Cr^2O^3), qui est la base de tous les sels chromés. Si l'on fait passer un courant de gaz acide sulfureux dans une disso-

[1] Les sels du groupe magnésien sont ceux qui ont pour base les oxydes de magnésium, fer, manganèse, nickel, cobalt, zinc, cuivre. Tous ces oxydes se combinent avec l'ammoniaque : leurs carbonates sont tous basiques; ils tendent à former des sels doubles avec les sels alcalins.

lution de bichromate de potasse, dans laquelle se trouve une certaine quantité d'acide chlorhydrique, on obtient du chlorure de chrome d'où l'oxyde peut être séparé par l'ammoniaque.

L'oxyde de chrome obtenu par voie sèche ne paraît pas avoir la même constitution moléculaire que celui qui est préparé par voie humide.

546 *bis*. La peinture à l'huile ainsi que les industries des papiers peints et des tissus imprimés absorbent de grandes quantités d'oxyde de chrome bihydraté, quoique préparé par voie ignée, et d'oxyde de chrome aluminique, quelquefois associé à de l'oxyde de cobalt. Ces couleurs sont de bons verts très-vifs, inaltérables à l'air et au soleil, et nullement modifiés par la lumière artificielle.

547. Une dissolution saturée de bichromate de potasse traitée par de l'acide sulfurique donne naissance à l'*acide chromique* (CrO^3). La chaleur, la lumière, et tous les agents réducteurs ramènent cet acide à l'état de sesquioxyde de chrome.

548. Le chlore agissant à chaud sur un mélange de sesquioxyde de chrome et de charbon, fait naître du *sesquichlorure de chrome* insoluble (Cr^2Cl^3). Ce produit, soumis à l'action de l'hydrogène, passe à l'état de *protochlorure de chrome* soluble ($CrCl$). La moindre trace de celui-ci rend soluble le sesquichlorure.

549. Les *sels chromés* renferment le chrome à l'état de *protoxyde* ou de *sesquioxyde*. On reconnaît les premiers au précipité brun que détermine la potasse dans leurs dissolutions : ce précipité devient bientôt brun clair en dégageant de l'hydrogène. On distingue les seconds par la teinte rougeâtre que prend l'ammoniaque qu'on verse en excès sur leurs dissolutions : cette nuance disparaît par l'ébullition. Tous les composés chromés essayés au chalumeau communiquent au fondant une belle couleur vert-émeraude.

550. Les *chromates* dissous dans l'acide chlorhydrique verdissent tous, soit qu'on fasse bouillir leurs dissolutions après y avoir ajouté de l'alcool, soit qu'on les fasse traverser par un courant de gaz sulfureux.

551. Le *chromate de potasse* (KO,CrO^3) est isomorphe avec le sulfate de potasse : sa couleur est d'un beau jaune, et sa faculté colorante est telle, qu'avec un gramme on peut colorer sensiblement 40 litres d'eau. Il est amer, vénéneux, et sert aux indienneurs.

552. Le *bichromate de potasse* ($KO,2CrO^3$) est un beau sel d'une couleur rouge intense. La chaleur le décompose en faisant dégager de l'oxygène. Il sert comme *rongeur* dans la fabrication des toiles peintes. Mêlé à du chlorure de sodium et traité par de l'acide sulfurique, il dégage de la vapeur rouge d'acide *chlorochromique* (CrO^2Cl).

553. L'*alun de chrome* ($KO,SO^3,Cr^2O^3,3SO^3+24aq$) est de l'alun ordinaire dont l'alumine est remplacée par du sesquioxyde de chrome. On le prépare en introduisant de l'alcool dans une dissolution de bichromate de potasse dans laquelle on verse un excès d'acide sulfurique. L'alun de chrome est en beaux octaèdres rouge violet. La dissolution se décompose à 80°, et devient verte ; dès ce moment on ne peut plus en tirer d'alun, et une partie de son acide sulfurique échappe, à froid, à l'action du chlorure de barium.

554. Le manganèse, le fer et le chrome ont entre eux de grandes analogies rendues manifestes par la comparaison de leurs composés.

555. On prépare le *nickel* pur en chauffant à un feu de forge de l'oxalate de nickel dans un creuset fermé.

556. Le nickel est le métal le plus dur après le manganèse. Il est magnétique, il a une couleur blanc grisâtre, il est moins fusible que le fer et plus fusible que le manganèse ; avec l'oxygène, il donne un *protoxyde* (NiO) et un *sesquioxyde* (Ni^2O^3) ; avec le chlore, il engendre un *chlorure* (NiCl).

557. Le sulfate de nickel n'est pas trimorphe, comme on l'a cru, mais dimorphe. Il est athermane.

558. On reconnait les sels de nickel à la couleur vert-pomme du précipité que les alcalis déterminent dans leurs dissolutions, et à la couleur bleue que celles-ci prennent lorsqu'on les traite par un excès d'ammoniaque.

559. En calcinant du carbonate de cobalt en vase clos, on obtient le *protoxyde de cobalt* (CoO). Cet oxyde, calciné à l'air, absorbe de l'oxygène et devient un oxyde salin (CoO,Co^2O^3). L'oxyde de cobalt est un peu volatil à une haute température ; calciné avec de l'alumine, il forme une belle couleur bleue.

560. L'oxyde de cobalt est employé comme couleur vitrifiable dans la céramique, et il sert pour la fabrication du *smalt*.

561. On prépare le *protochlorure de cobalt* (CoCl) en faisant cristalliser le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de cobalt. Dans son état naturel et à froid, le chlorure de cobalt est rouge : le chauffe-t-on, il devient bleu, pour redevenir rouge, en refroidissant.

562-564. On obtient l'*azotate de cobalt* (CoO,AzO^5+2aq) en dissolvant de l'oxyde de cobalt dans l'acide azotique, et en faisant cristalliser la dissolution. On prépare le *phosphate* et l'*arséniate de cobalt* par double décomposition.

565. Le *bleu Thenard* est le produit de la calcination d'un mélange d'alumine et de phosphate ou d'arséniate de cobalt.

566. On reconnait les dissolutions cobaltiques au précipité bleu ou rose auquel elles donnent lieu lorsqu'on les mêle avec des phosphates ou des arséniates solubles. Les dissolutions cobaltiques acides traitées par un excès d'ammoniaque prennent une couleur brun-acajou.

567. Les composés cobaltiques et nickéliques ont les plus grandes analogies entre eux.

XLIᵉ LEÇON

ZINC, CADMIUM, URANIUM.

SOMMAIRE. — 568. *Minerais zincifères* et leur traitement. (*a*) Extraction du *zinc* par *ascensum*; (*b*) extraction du *zinc* par *descensum*. — 569. Épuration du zinc. — 570. Propriétés du zinc. — 571. Applications du zinc. *Fer galvanisé.* — 572. Préparation, propriétés et usages de l'*oxyde de zinc*. — 573. Préparation et propriétés du *chlorure de zinc*. — 574. Ciment à l'*oxychlorure de zinc*. — 575. Propriétés et préparation du *sulfate de zinc*. — 576. Caractères distinctifs des *sels de zinc*. — 577. Préparation et propriétés du *cadmium*. — 578. Préparation et propriétés de l'*iodure de cadmium*. — 579. Préparation et propriétés de l'*uranium*. — 580. Préparation du *sesquioxyde d'uranium*. Sa constitution. — 581. Propriétés du sesquioxyde d'uranium. — 582. Application du sesquioxyde d'uranium. — 583. Préparation du *jaune d'urane* ou *uranate acide de soude*. — 584. Caractères distinctifs des *sels d'uranium*. — RÉSUMÉ.

ZINC

Zn = 32,75 ou 409,75.

EXTRACTION DU ZINC.

568. **Minerais zincifères; leur traitement.** — La plus grande partie du zinc est tirée de la *calamine*; une autre partie, beaucoup moins considérable, est extraite de la *blende*.

La calamine est un carbonate de zinc souvent accompagné d'oxyde et de silicate de ce métal; elle est toujours associée à l'oxyde de fer et à de la gangue. Elle porte le nom de minerai ou de mine de zinc. On en connaît deux variétés : l'une blanche, l'autre rouge; la première est moins ferrugineuse que la seconde, mais plus difficile à traiter. Ses principaux gisements se rencontrent entre Aix-la-Chapelle et Liége, ainsi que près de Tarnowitz. On le trouve en amas à la séparation des terrains de transition et des terrains secondaires.

La blende est un sulfure de zinc mêlé à de faibles quantités, mais variables, de gangue et de sulfure de fer. Lorsqu'elle est pure, elle a la forme d'octaèdres réguliers, ou de cubo-octaèdres jaunâtres et translucides; la plus commune est d'un brun rouge verdâtre, ayant une cassure tantôt lamelleuse, tantôt fibreuse. C'est une substance de filon qui accompagne souvent la galène (sulfure de plomb).

Bien que la composition de la calamine diffère entièrement de celle de la blende, c'est cependant par le même traitement qu'on en tire le zinc. On les grille d'abord toutes les deux : la première, pour lui faire perdre son acide carbonique ; la seconde, pour lui faire perdre son soufre et l'oxyder. Ramenés de cette manière à l'état d'oxyde, les deux minerais sont chauffés avec du charbon qui les réduit ; le zinc métallique et l'oxyde de carbone sont les produits de cette réduction.

[En Silésie et en Belgique, on extrait le zinc par *ascensum* ; en Angleterre par *descensum*.

a. Extraction du zinc par ascensum. — Supposons que dans la moufle A de terre réfractaire (*fig.* 175) se trouve une couche d'un mélange d'oxyde de zinc et de charbon, et que cette moufle soit chauffée sur tous ses points : il est clair que le zinc, à mesure qu'il deviendra libre, sortira sous forme de vapeur par le tube coudé *bc*. Huit à dix moufles d'un mètre de long et de 0m,50 de haut, disposées sur deux rangs dans le même fourneau, constituent, en Silésie, un four à zinc.

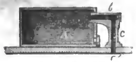


Fig. 175. — Moule à zinc.

Si au lieu de chauffer le mélange dans une moufle, on le chauffe dans un cylindre de terre réfractaire (*fig.* 176), long d'un mètre et large de 0m,15 ; si, l'extrémité B de ce cylindre étant fermée, à l'autre extrémité A se trouvent adaptés deux ajutages coniques, l'un C en fonte et l'autre D en tôle ; et si on chauffe cet appareil de telle sorte que le seul cylindre en terre reçoive l'impression du feu, il est encore évident que la vapeur de zinc s'élèvera du mélange pour aller se condenser dans l'ajutage C. Quatre douzaines de ces appareils, disposés sur huit rangées dans le sens de la hauteur, forment la moitié ou le quart d'un four à zinc belge, selon que deux ou quatre de ces systèmes seront accolés ensemble.



Fig. 176. Cylindres embolles à zinc.

Dans ces différents appareils que nous venons de décrire, la vapeur de zinc est forcée de se volatiliser en abandonnant la masse d'où elle se dégage ; ce qui leur a fait prendre la dénomination d'appareils *par ascensum*.

b. Extraction du zinc par descensum. — Il n'en est plus ainsi dans la méthode suivie communément en Angleterre. Si l'on chauffe un mélange d'oxyde de zinc et de charbon dans un creuset hermétiquement fermé, et dont le fond est un tube de fer (*fig.* 177), il est évident que la vapeur métallique, ne trouvant d'autre issue que le tube, abandonnera la masse, non pour s'élever, mais pour descendre.

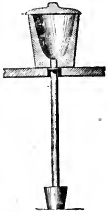


Fig. 177 — Appareil pour préparer le zinc par descensum.

Voilà pourquoi ce procédé est appelé *par descensum*. Une dizaine de ces creusets, ayant chacun 1 mètre de profondeur et $0^{m},90$ d'ouverture, disposés circulairement autour du même foyer, constituent un four à zinc anglais.

Quelle que soit la méthode de distillation, une partie du zinc réduit doit s'oxyder, car ce métal est facilement oxydable, et les appareils sont remplis d'air : mais l'oxyde (*cadmie*) qui doit se former inévitablement, et dont on trouve même des quantités assez fortes près de l'ouverture supérieure des fours à grillage, est traitée à son tour comme minerai.

Le zinc, ainsi préparé, est toujours mêlé avec de la *cadmie*, dont on le sépare soigneusement ; on le coule ensuite dans des moules qui lui donnent la forme de plaques rectangulaires du poids de 30 à 35 kilogrammes.

Comme le zinc est le plus souvent employé en feuilles, il doit être refondu. A cet effet, on chauffe un four à réverbère, dont la sole est un peu inclinée : des plaques de zinc sont placées dans la partie élevée ; le métal fond et coule dans la partie la plus basse pour se réunir dans un creuset hémisphérique. C'est là que l'on puise ce métal pour le couler dans de nouveaux moules, d'où il sort en lames d'une épaisseur convenable pour le laminage.

C'est ainsi qu'on fabrique les 67,000 tonnes de zinc qu'on estime être consommées chaque année dans le monde entier.

Quand on pense que ce métal n'est connu que depuis le siècle dernier, et qu'il y a à peine quelques années qu'il est employé pour le fer galvanisé, pour les toitures, pour la fabrication d'ustensiles et d'objets d'ornement, on a lieu de croire que la consommation n'en pourra qu'augmenter. Jusqu'à présent le pro-

duit de la France est peu important. Les usines les plus considérables sont dans la haute Silésie : ce sont elles qui donnent plus du tiers de la consommation générale. Le reste est fabriqué en Belgique, en Pologne, en Prusse, en Angleterre, en Espagne, en Carinthie, dans le Hartz, etc.]

569. **Épuration du zinc.** — Bien que le zinc laminé puisse être considéré comme pur, néanmoins le chimiste le distille encore une fois ; opération qui s'effectue dans une cornue de grès chauffée au blanc ; ou bien encore dans un creuset disposé comme ceux des fours anglais, à cela près que le tube de dégagement, au lieu d'être appliqué au fond du creuset, se prolonge dans son axe même, jusqu'à peu de distance du couvercle (*fig.* 178).

Cependant le zinc épuré par ces moyens n'est pas encore chi-

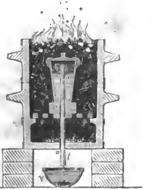


Fig. 177. — Appareil pour épurer le zinc.

oo tube qui traverse le fond du creuset, le support, la grille et le foud du fourneau.
r support.
gg grille du fourneau.
l zinc fondu.
t extrémité du tube par où distille le zinc.
V terrine contenant de l'eau où tombe le zinc en distillant.

miquement pur. Pour l'amener à cet état, il faut calciner dans un creuset un mélange intime d'oxyde de zinc et de sucre ; le résidu charbonneux sera introduit ensuite dans un tube de porcelaine adapté à un fourneau tant soit peu incliné ; en chauffant, le zinc se volatilisera, et viendra se condenser dans la partie

moins chaude du tube d'où il s'écoulera dans une terrine remplie d'eau.

570. **Propriétés du zinc.** — Le zinc est d'un blanc bleuâtre. Il cristallise sous deux formes incompatibles : le prisme à base d'hexagone (NOEGGERATH) et le dodécaèdre pentagonal (NICKLES). Il est donc dimorphe. Sa texture est lamelleuse et perpendiculaire à la surface ; sa densité varie entre 6, 8 et 7, 2 ; il est peu flexible, quoique mou, qualité qui le fait s'attacher à la lime ou au ciseau. Il est un des métaux les plus malléables ; mais lorsqu'il contient, comme celui du commerce, des traces de charbon, de plomb, de cuivre, de cadmium, de fer, de manganèse, et même de l'arsenic, il perd de sa malléabilité et se casse aisément à la température ordinaire ; toutefois, à 100° il peut être forgé, laminé et tiré en fils ; à quelques degrés au-dessus, ces qualités s'affaiblissent de telle sorte qu'à 200° il redevient cassant. On pourrait le pulvériser dans un mortier chauffé à cette température.

Le zinc est le plus électro-positif de tous les métaux des quatre dernières sections ; ce qui fait qu'on ne doit pas le clouer avec du fer, car en préservant celui-ci de la rouille il se rouille lui-même. Du reste, étant le plus dilatable des métaux, entre 0° et 100°, on ne peut le clouer d'aucune manière sans l'exposer à se déchirer par suite des variations de température.

Il fond à 500°, et bout à 1040°. L'air sec et froid n'a point d'action sur lui ; mais à la chaleur rouge, il s'oxyde avec des phénomènes très-sensibles d'incandescence. L'air humide oxyde lentement le zinc, et la première couche qui se forme préserve le reste du métal : c'est pourquoi le zinc peut servir aux usages domestiques et peut être employé à couvrir les toitures ; cependant les ustensiles de cuisine ne sont pas sans danger, par suite de l'action dissolvante que les acides et les sels exercent sur leur surface oxydée. Aussi serait-il imprudent de garder du vin dans des vases en zinc, car quand même le vin ne serait pas acide, la crème de tartre (bitartrate de potasse) qu'il renferme pourrait dissoudre un peu de métal, et acquérir ainsi des qualités malfaisantes. Qu'on remarque bien que, moins le zinc est pur, plus il est facilement attaqué par les acides ; ce qu'il est aisé de démontrer en mettant séparément, dans de l'acide sulfurique étendu, deux fragments de ce métal, l'un très-pur, l'autre ordinaire. On a constaté que l'effet produit, dans un pareil essai, par le zinc du commerce, est 192 fois plus prompt que l'effet produit par

le zinc qui est chimiquement pur. Le zinc décompose sensiblement l'eau à 100°, propriété qui le rapproche du magnésium.

(H. Deville.)

Les sels dont les métaux appartiennent aux trois dernières sections, sont en grande partie décomposés par le zinc, et leurs oxydes sont réduits.

571. **Applications du zinc. Fer galvanisé.**— Les usages du zinc sont fort étendus. Outre qu'il est employé directement à l'état de métal dans une foule de circonstances, il fait partie d'une grande quantité d'alliages dont il sera question ailleurs. Ici, nous ne dirons que quelques mots sur cette espèce d'alliage que l'on appelle *fer galvanisé.*

Si, après avoir laissé une lame de fer pendant 15 à 20 heures dans de l'eau contenant $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique, on la sèche et on la saupoudre de sel ammoniac ; si ensuite on la plonge pendant quelques instants dans un bain de zinc, recouvert de ce même sel ; et si, après l'en avoir retirée, on la frotte avec un mélange de sciure de bois et de sable, on l'aura ainsi convertie en fer galvanisé.

Voici la théorie de cette opération : on immerge la lame de fer dans un acide pour la *décaper*, c'est-à-dire pour nettoyer sa surface de toute trace d'oxyde, qui empêcherait l'application uniforme d'une couche de zinc. Le sel ammoniac (hydrochlorate d'ammoniaque) doit entretenir le décapage, en changeant en chlorure tout l'oxyde qui se formerait pendant l'opération. Par l'immersion momentanée dans un bain de zinc, la surface du fer s'allie et se recouvre à la fois d'une couche très-mince de ce métal. Enfin, le frottement de la pièce avec la sciure de bois et le sable, est destiné à enlever le peu d'oxyde de zinc qui peut s'être formé quand on retire la lame toute chaude du bain métallique.

On a comparé le *fer étamé* (fer-blanc) au *fer zingué*. La comparaison est juste sous un certain rapport, car il y a alliage à la surface dans les deux cas ; mais celui du fer et du zinc paraît être plus intime, pour ainsi dire, que celui du fer et de l'étain. En effet, le fil de fer, recouvert de zinc, est plus cassant que lorsqu'il est à son état normal ; les lames minces de fer se déforment par le zincage ; aussi les objets d'art ne se prêtent-ils pas à cette opération. Ce changement de propriétés physiques, et ces altérations de forme, prouvent qu'il se passe dans le *zincage* quelque chose qui n'a pas lieu dans l'*étamage*.

Nous venons de signaler les défauts du *fer galvanisé*, nous al-

lons en faire ressortir maintenant les qualités. Toute pièce de fer, dont les formes ne seront pas déliées, présentera, lorsqu'elle sera recouverte de zinc des conditions de durée qu'elle n'aura pas, si elle est recouverte d'étain, et à plus forte raison, si elle est dans son état naturel. Qu'on suppose, en effet, que dans un point d'une lame de fer-blanc, le fer soit mis à nu, l'oxygène de l'air agira aussitôt sur ce point, et produira une tache de rouille; dans les mêmes circonstances, l'oxygène attaquera aussi la tôle galvanisée, à cela près qu'il oxydera le zinc, et non le fer. Il est donc évident que le *fer galvanisé*, par la raison qu'il est inoxydable, présente des conditions de durée difficiles à méconnaître.

Il doit cette propriété à une influence galvanique. Le zinc est un métal plus électro-positif que le fer : mis en contact avec celui-ci, il forme un couple dont il est l'élément positif; l'oxygène qui agira sur ce couple, se portera sur ce dernier élément sans atteindre l'autre.

La galvanisation du fer n'est donc qu'un cas particulier d'une loi générale applicable à bien d'autres métaux. Le jour où Davy proposa de clouer des lames de zinc sur la doublure en cuivre des navires, il ne fit qu'appliquer cette loi générale de l'électrochimie.

Lorsque le fer est enduit de zinc par les procédés électriques, qui servent à dorer le cuivre et l'argent, il conserve toutes les qualités que nous lui avons reconnues, et ses défauts disparaissent. Le *zincage galvanique*, imaginé par Ruolz, remplacera le *fer galvanisé* imaginé par Malouin et perfectionné par M. Sorel.

MM. Calvert et Johnson ont trouvé un alliage formé de 12 équivalents de zinc et d'un équivalent de fer qui est d'une telle dureté que la lime a de la peine à l'entamer.

COMBINAISONS DU ZINC

OXYDE DE ZINC.

$ZnO = 40,75$ ou $509,75$

572. **Préparation, propriétés et usages de l'oxyde de zinc.**— Le zinc, en se combinant directement avec l'oxygène, sous l'influence de la chaleur, donne naissance à un oxyde formé d'un équivalent de chacun des éléments. Ce composé portait autrefois le nom de *Lana philosophica*, *Nihilum album*, *Fleurs de zinc*,

Pompholix. Il existe trois procédés de préparation : 1° en chauffant, jusqu'à ce qu'il s'enflamme, du zinc dans un creuset, sur les bords duquel se déposera une matière floconneuse blanche, presque entièrement formée d'oxyde, qu'on purifiera, par lévigation, du peu de zinc métallique qu'elle renferme ; 2° par la calcination de l'azotate, ou du carbonate de zinc ; 3° par la méthode Rousseau (de Rennes), qui consiste à faire arriver dans de l'eau tenant en suspension de la blende grillée, un courant abondant de gaz acide sulfureux, qui, au besoin, pourrait provenir du grillage même de la blende. On obtient ainsi un bisulfite de zinc liquide qui, par une légère chaleur, passe à l'état de sulfite insoluble. Ce sel desséché se décompose facilement par la chaleur, dégage de l'acide sulfureux et laisse pour résidu de l'oxyde de zinc très-léger, mais un peu jaunâtre.

Quel que soit le procédé employé, l'oxyde de zinc est toujours blanc : si quelquefois il est jaune, il le doit à la présence d'un peu de fer. Lorsqu'il est léger et très-floconneux, il est préparé par la calcination du métal ; s'il est léger et spongieux, il provient de la calcination du bisulfite ; quand il est pulvérulent et lourd, il provient de la calcination d'un sel ; s'il est jaune, transparent, et doué de la forme prismatique, il est un produit des usines, ou bien un résultat de l'action de l'eau et de la chaleur sur le métal.

L'*oxyde de zinc* se colore en jaune à une forte chaleur, mais par le refroidissement il reprend sa couleur primitive. Il est absolument fixe ; et si quelques parcelles s'échappent pendant la calcination, c'est qu'elles sont entraînées par la vapeur même du métal.

L'eau ne dissout que $\frac{1}{1000000}$ d'oxyde de zinc ; néanmoins la solution est sensible au tournesol. (Bineau.)

Lorsque l'oxyde de zinc est précipité d'une dissolution saline par les alcalis, il est toujours hydraté ; il peut alors se dissoudre dans un excès de précipitant, et donner des combinaisons définies, où il joue le rôle d'acide : alors il forme de véritables *zincates*.

Lorsqu'on mêle deux dissolutions alcalines, une d'oxyde de zinc, l'autre d'oxyde de chrome, celle qui est en excès se dépose en partie en entraînant l'autre complétement ; on obtient ainsi une substance verte qui, lavée et desséchée, renferme ZnO,Cr^2O^3. (Chancel.)

Parmi les bases métalliques proprement dites, l'oxyde de zinc est une de celles qui saturent le mieux les acides : aussi le con-

sidère-t-on comme une base puissante. Ses sels sont isomorphes avec ceux de magnésie, de protoxyde de fer, de nickel et de cobalt.

Cent parties d'oxyde de zinc renferment :

Zinc....................	80,37
Oxygène................	19,63
	100,00

Il y a des cas où l'oxyde de zinc est complétement réduit par l'hydrogène, tandis que, dans d'autres circonstances, il ne fait que se déplacer et prendre la forme cristalline.

Quand on fait passer lentement de l'hydrogène sec à travers un tube de porcelaine de 3 centimètres de diamètre environ, chauffé peu à peu à une température très-élevée, et dans lequel se trouvent 10 à 15 grammes d'oxyde de zinc en poudre et amorphe, au lieu d'être réduit, celui-ci se déplace et va former des cadmies artificielles en cristaux très-nets dans les parties encore chaudes de l'appareil.

Si au contraire on opère sur 5 grammes d'oxyde enfermés dans un tube étroit, et si le dégagement de l'hydrogène est rapide, la réduction de l'oxyde est complète.

M. H. Deville explique ces différences en admettant le renversement des affinités par la variation des températures.

Dans la partie du tube de porcelaine chauffée directement, le zinc en vapeur et l'eau peuvent bien coexister, dit-il, mais dans les parties moins chaudes, où se déposent les cadmies, les affinités changent, l'eau est décomposée et toute trace de zinc métallique disparaît.

Mais quand l'hydrogène passe avec rapidité, cette zone du tube où s'opère la réaction inverse est traversée par le mélange des vapeurs avec une vitesse telle, que le refroidissement des matières empêche la réaction ultérieure.

C'est donc une véritable *action mécanique* qui met obstacle au développement normal des deux phases de l'expérience.

On a trouvé de l'oxyde de zinc dans des cendres végétales, ce qui prouve que certaines plantes renferment du zinc ; mais ce sont des plantes qui végètent dans des contrées riches en minerais de zinc, telle que la Prusse rhénane.

Jusqu'à présent, on n'a constaté l'oxyde de zinc que dans l'*alsine verna*, l'*armeria vulgaris*, le *thlaspi alpestre*, et surtout dans une variété de *viola tricolor*, connue dans le pays sous le

nom de *fleur de calamine*, et par les botanistes sous le nom de *viola calaminaria*. Cette violette à fleurs jaunes est propre aux terrains calaminaires : les mineurs n'en doutent pas, puisqu'ils se laissent guider par elle dans la recherche des minerais de zinc. (Braun.)

L'oxyde de zinc est employé comme antispasmodique, et pour combattre les ophthalmies. Aujourd'hui il remplace le blanc de céruse dans la peinture, qui, par conséquent, en fait une grande consommation. Il a sur cette substance le double avantage de ne pas se noircir par les émanations d'hydrogène sulfuré, et d'être peu ou point dangereux pour ceux qui l'emploient.

On a voulu introduire l'usage de l'oxyde de zinc dans la fabrication du papier pour faire disparaître cette apparence graisseuse que l'on y rencontre souvent, et qui est fort désagréable quand on écrit.

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de *blanc de neige*, peut servir au polissage des glaces à la place de l'oxyde de fer qui donne au verre une teinte brune. (Pohl.)

Quelquefois on a altéré l'oxyde de zinc en y introduisant de l'amidon, de la craie, de la magnésie, et même de l'argile. On parvient à reconnaître l'amidon par la teinture d'iode ; au moyen de l'acide acétique, on découvre l'argile, qu'il laisse comme résidu : la chaux et la magnésie sont mises en évidence par les réactifs ordinaires.

CHLORURE DE ZINC.

$ZnCl = 68,25$ ou 853.50

573. **Préparation et propriétés du chlorure de zinc.** — La limaille de zinc chauffée dans le chlore, y brûle en lançant des étincelles : le produit de cette combustion est le *chlorure de zinc*. Toutefois, le meilleur procédé pour préparer ce composé consiste à dissoudre soit de l'oxyde, soit du carbonate, ou bien du zinc dans de l'acide chlorhydrique. En évaporant la dissolution, on obtient d'abord du chlorure de zinc cristallisé et hydraté ; ensuite, si l'on continue cette opération, on obtient une matière ayant une consistance butyreuse, que les anciens chimistes appelaient *beurre de zinc*, et qui est le chlorure de zinc anhydre.

Le chlorure de zinc est gris, transparent, fusible à 250° ; il ne commence à répandre des vapeurs sensibles qu'à 400°, propriété qui le rend très-commode pour faire des bains à température

élevée constante. Il est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool : lorsqu'il agit à chaud sur cette dernière substance, il donne lieu à une réaction dont un des produits est *l'éther sulfurique.* (MASSON.)

Le chlorure de zinc anhydre renferme :

Zinc..................	47,98
Chlore................	52,02
	100,00

M. Persoz fils a reconnu au chlorure de zinc la propriété de dissoudre la soie.

574. **Chlorure et oxyde de zinc, ou ciment à l'oxychlorure de zinc.** — Le chlorure de zinc associé à l'oxyde constitue une sorte de ciment d'une dureté remarquable. (SORREL.) On a utilisé cette propriété, qui est commune à d'autres sels solubles de ce même métal, et même aux sels des métaux isomorphes avec le zinc, pour faire une sorte de peinture inaltérable et hydrofuge. La facilité avec laquelle, soit le ciment, soit la peinture, se solidifient, ont rendu indispensable l'intervention de substances ayant la faculté de retarder la dessiccation. Tels sont le borax, le sel ammoniac, le carbonate de soude ou de potasse.

Le ciment à l'oxychlorure de zinc est plus dur que le marbre; le froid et l'humidité ne l'entament point ; il résiste à une chaleur de 300°, et les acides les plus énergiques l'attaquent à peine. Pour le rendre moins cher on peut y mêler de la limaille de fer, ou de fonte, de la pyrite de fer, de la blende, de l'émeri, du granite, du marbre ou des calcaires durs. On s'en sert pour sceller.

Ce ciment se fait en délayant de l'oxyde de zinc très-dense dans du chlorure liquide marquant 50° à 60° à l'aréomètre de Baumé, et auquel on ajoute 3 °/₀ de borax ou de sel ammoniac.

Les proportions pondérales entre le chlorure et l'oxyde doivent être telles que chacun de ces composés représente un équivalent ; en d'autres termes, l'oxychlorure de zinc, qui rend déjà de grands services aux arts, est composé d'un équivalent d'oxyde et d'un équivalent de chlorure.

Il n'est point nécessaire pour confectionner ce ciment d'employer directement du chlorure de zinc, car on obtiendra le même résultat si l'on verse sur de l'oxyde de zinc la quantité d'acide hydrochlorique nécessaire pour en dissoudre la moitié ; l'oxyde de zinc mêlé avec du sulfate ou du nitrate de fer, de

cobalt, de manganèse, de nickel, donnera encore des ciments ayant les mêmes propriétés que celui à oxychlorure.

Pour préparer la peinture à l'oxychlorure de zinc, on ajoute, à 2 litres de chlorure de zinc, à 58° Baumé, 5 litres d'eau tenant en dissolution $\frac{3}{100}$ de carbonate de soude, et on délaie dans ce liquide, peu à peu, assez d'oxyde de zinc pour que le mélange acquière la consistance de la peinture à l'huile.

Si l'on emploie du sulfate de zinc, sa dissolution doit marquer 40° aréométriques, et l'eau qu'on y ajoutera doit tenir en dissolution $\frac{6}{1000}$ de borax au lieu de carbonate de soude.

Dans tous les cas, on ne doit préparer à la fois que la quantité de peinture qui peut être employée en une heure, car il ne lui en faut que deux pour commencer à durcir.

Cette peinture a déjà été appliquée sur bois, métaux et toile : on peut la laver et la brosser, mais il faut éviter de l'employer par un temps de pluie ou de gelée, car elle devient alors farineuse ou s'écaille.

SULFATE DE ZINC.

$ZnO,SO^3 + 7aq = 143,75$ ou $1797,25$.

575. **Propriétés et préparation du sulfate de zinc.** — Le *sulfate de zinc* est isomorphe avec le sulfate de magnésie : à 100° il fond dans son eau de cristallisation et il perd 6 équivalents d'eau ; à 238° il devient anhydre, et par une très-forte chaleur, il se décompose en oxyde, en acide sulfureux, et en oxygène. A la température ordinaire, il se dissout dans 2 à 3 fois son poids d'eau, et il est insoluble dans l'alcool; il s'y altère cependant par l'ébullition, car il perd 2 équivalents d'eau.

Ce sel se forme toutes les fois que l'on prépare de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique. Celui qui, dans le commerce, porte le nom de *vitriol blanc*, ou de *couperose blanche*, est préparé par le grillage de la *blende*. Ainsi traité, ce minerai s'oxyde en perdant une partie de son soufre; l'autre partie se change en acide sulfurique qui se combine avec l'oxyde formé. On sépare ce sel par le lessivage et l'évaporation. Pour en rendre le transport plus facile, on le fond dans son eau de cristallisation, et on le coule en pains.

Ces deux procédés ne peuvent donner qu'un produit impur, car le zinc du commerce et la blende ne sont pas purs non plus. La matière étrangère que l'on trouve le plus souvent dans le sul-

fate de zinc, et dont la présence est pernicieuse pour certaines applications, est le protoxyde de fer. Voici la méthode que suit Gay-Lussac pour l'en débarrasser. Il fait passer un courant de chlore dans la dissolution de sulfate de zinc impur : par l'action de ce gaz, tout le protoxyde de fer se convertit en peroxyde; il chasse l'excès de chlore par l'ébullition, et il introduit dans le liquide un peu d'oxyde de zinc pur : au bout de quelques heures, tout le peroxyde de fer se sera déposé. C'est une base faible qui est expulsée par une base forte.

Le sulfate de zinc cristallisé renferme :

Oxyde de zinc...........	28,34
Acide sulfurique.........	27,82
Eau....................	43,84
	100,00

La ressemblance entre le sulfate de zinc et celui de magnésie peut occasionner des méprises funestes. Heureusement, la propriété émétique du sulfate de zinc, et l'action décomposante des sucs de l'estomac, rendent ces accidents rarement redoutables. On a ingéré jusqu'à 2 onces de sulfate de zinc, sans que la mort en ait été la suite. Ce qu'il y a de mieux à faire dans de telles conjonctures, c'est d'administrer de l'eau albumineuse. Cette substance a la propriété de se combiner avec le sulfate de zinc, et de le rendre insoluble. Ce sel est employé quelquefois par les médecins, non-seulement comme médicament, mais encore pour conserver des pièces anatomiques. Les indienneurs en font une grande consommation.

576. **Caractères distinctifs des sels de zinc.** — Les sels de zinc sont incolores, à moins que leur acide ne soit coloré luimême. Ce caractère est un moyen pour ne pas les confondre avec les sels à base de manganèse, de fer, de cobalt et de nickel, qui sont tous colorés. La saveur des sels de zinc est styptique, amère et nauséabonde. Leurs dissolutions sont précipitées par l'ammoniaque, et le dépôt qui se forme est redissous par un excès de réactif : cette propriété sert à les distinguer des dissolutions salines, où se trouvent les métaux alcalins, terreux-alcalins, et terreux. Enfin l'hydrosulfate d'ammoniaque empêchera de confondre les sels de zinc avec tous les autres sels métalliques connus, ce réactif donnant lieu à un précipité de sulfure de zinc caractéristique par sa blancheur.

Le sulfate de zinc, qu'on obtient en si grande quantité par

l'emploi de la pile, peut être utilisé en le calcinant seul dans un vase de terre : on le transforme ainsi en un oxyde léger et blanc (quand le sulfate est pur), en acide sulfureux qu'on peut recueillir à l'état de solution ou de sulfite, et en oxygène pur.

(H. Deville et Debray.)

CADMIUM.

$Cd = 56$ ou 700.

577. **Préparation et propriétés du cadmium.** — Le *cadmium* accompagne le zinc, comme le nickel accompagne le cobalt, et le manganèse le fer. Aussi est-il rare qu'un minerai de zinc ne soit pas cadmifère. Le cadmium, étant très-volatil, se dégage dès les premiers moments de la distillation du minerai zincifère et va brûler à l'air. Il forme ainsi une poussière brunâtre dans laquelle il entre pour 5 à 6 centièmes; le reste est de l'oxyde de zinc. En lui faisant subir de nouvelles réductions à des températures convenablement ménagées, on finit par l'avoir presque pur.

Le cadmium, découvert par Stromeyer et par Herman en 1818, est un métal moins blanc que l'étain. Il est assez malléable et ductile, car on peut le réduire en feuilles minces, et l'étirer en fils très-fins; sa densité est 8,7; il fond avant la chaleur rouge; sa vapeur s'enflamme et brûle avec éclat; il ne donne qu'un seul oxyde (CdO), qui, étant anhydre, a l'aspect d'une poussière brunâtre. Le cadmium est précipité de ses dissolutions salines par le zinc; l'oxyde hydraté, que les alcalis fixes séparent de ces mêmes dissolutions, n'est pas soluble dans un excès de réactif, mais il l'est dans l'ammoniaque. Tous les sels cadmiques solubles sont précipités en jaune vif par l'hydrogène sulfuré. Cette réaction est caractéristique : elle seule suffit pour empêcher de confondre le cadmium avec tout autre métal.

Le précipité jaune déterminé par l'hydrogène sulfuré est le *sulfure de cadmium* (CdS), dont les peintres feraient un usage plus considérable, s'il n'était pas si cher. Aussi, le sulfure de cadmium du commerce est-il bien souvent mêlé avec 25 % de craie, sans que l'intensité de sa couleur diminue d'une manière sensible. On découvre cette fraude, en traitant le mélange par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout la craie, et n'attaque point le sulfure.

Quand on grille de la blende cadmifère, le sulfure de zinc se décompose, le soufre passe à l'état d'acide sulfureux, le zinc à l'état d'oxyde, et le sulfure de cadmium à celui de sulfate, sel qui résiste à une température élevée. Il en résulte qu'en lavant de la blende cadmifère grillée, on obtient une dissolution de sulfate de cadmium, d'où il sera facile ensuite de tirer le sulfure de cadmium. (Rousseau, de Rennes.) C'est ainsi que nous avons vu préparer beaucoup de ce dernier produit, en traitant par l'hydrogène sulfuré l'eau qui avait servi à laver la blende grillée de Pontpean.

IODURE DE CADMIUM.

$CdI = 183$ ou $2287,75$.

Dans ces derniers temps, l'iodure de cadmium a acquis une certaine importance à cause de ses applications thérapeutiques et de son emploi pour la préparation du collodion photographique ; c'est pourquoi nous allons nous occuper de ce produit d'une manière spéciale.

578. **Préparation et propriétés de l'iodure de cadmium.** — On prépare très-facilement l'*iodure de cadmium* par le contact de la limaille de ce métal avec de l'iode imbibé d'eau : la combinaison est très-prompte entre les deux corps, et l'on est sûr d'obtenir une dissolution limpide et incolore d'iodure, par un faible excès de cadmium. Par l'évaporation des liquides, on a un très-beau produit d'apparence nacrée, très-blanc, très-brillant, complétement inaltérable à l'air, et très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son inaltérabilité explique pourquoi les médecins et les photographes le préfèrent à d'autres composés iodés moins stables, tels que les iodures de potassium et d'ammonium. Au surplus, d'après les observations de M. Garrod, l'iodure de cadmium associé à de l'axonge est beaucoup plus absorbable par la peau que l'iodure de potassium. Aussi a-t-on vu dans les hôpitaux de Londres des glandes scrofuleuses d'un gros volume céder à ce médicament, et résister à l'iode autant qu'aux iodures alcalins.

L'iodure de cadmium est anhydre et renferme :

Cadmium	30,60
Iode	69,40
	100,00

URANIUM.

U = 60 ou 750.

579. **Préparation et propriétés de l'uranium.** — Lorsqu'on chauffe dans un creuset de platine un mélange de deux parties de protochlorure d'uranium (UCl) et d'une partie de potassium, il y a réduction, et l'uranium reste libre sous la forme d'une poudre gris foncé en partie agglomérée. Comme la réaction est très-vive, il est nécessaire que le couvercle du creuset soit assujetti avec du fil de fer ou de platine. C'est ainsi qu'a opéré M. Péligot, en 1842, lorsqu'il a isolé ce métal pour la première fois.

L'uranium pulvérulent tassé dans un creuset, recouvert d'une couche épaisse de chlorure de sodium et chauffé au rouge blanc, donne un métal blanc jaunâtre, dur, semi-malléable, dont la densité est 18,4, et qui prend une teinte jaune au contact de l'air. (Wöhler.)

Ce métal ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, mais il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides : ses dissolutions sont vertes, quand l'acide n'a pas agi lui-même comme oxydant.

A l'état pulvérulent il s'unit au chlore avec grand dégagement de chaleur et de lumière ; il se combine directement avec le soufre à la température de l'ébullition de ce corps, et la combinaison a lieu aussi avec production de lumière.

La poudre d'uranium placée dans une capsule dont on élève peu à peu la température, brûle avec une vive incandescence, et devient un oxyde vert foncé, dont le volume est beaucoup plus considérable que celui du métal pulvérulent qu'on a employé. (Péligot.)

OXYDE D'URANIUM.

L'uranium forme avec l'oxygène 5 composés distincts :

1° Sous-oxyde A..............	U^4O^3
2° Sous-oxyde B................	?
3° Protoxyde....................	UO
4° Oxyde salin noir....	$U^4O^5 = (UO)^2U^2O^3$
5° Oxyde salin vert......... ...	$U^3O^4 = UO,U^2O^3$
6° Sesquioxyde	U^2O^3

Nous nous occuperons seulement du sesquioxyde, dernier terme de cette série.

SESQUIOXYDE D'URANIUM.

$U^2O^3 = 144$ ou 1800.

580. **Préparation du sesquioxyde d'uranium. Sa constitution.** — En Bohême il existe un minerai du nom de *pechblende*, qui est en grande partie de l'uranium oxydé. Traité par de l'acide azotique, on en extrait de l'azotate d'uranium en beaux cristaux jaunes à reflet verdâtre. Calciné à 250°, ce sel se décompose, et laisse pour résidu le *sesquioxyde d'uranium anhydre* : on l'obtient hydraté ($U^2O^3 + aq$) en évaporant à siccité une dissolution alcoolique d'azotate d'uranium et en lavant avec de l'eau le résidu de la réaction vive qui se manifeste à la fin de l'évaporation. (Malaguti.) Le sesquioxyde d'uranium a ceci de particulier, que lorsqu'il se combine avec les acides, il donne toujours des sels, dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide diffère de celui qui existe dans tous les autres sels du même genre. Ainsi, dans les sulfates ordinaires, il est :: 1 : 3 ; dans les azotates :: 1 : 5, etc., etc. : or dans ces mêmes sels à base de sesquioxyde d'uranium, il est :: 3 : 3; :: 3 : 5, etc., etc. On expliquerait l'anomalie, en admettant que cette espèce d'oxyde ne peut donner que des sels tribasiques : mais il serait fort étrange que l'on obtînt toujours, et constamment, des sels basiques, même quand il y aurait un grand excès d'acide.

[M. Péligot a considéré le sesquioxyde d'uranium comme une combinaison d'oxygène avec une molécule complexe, formée elle-même d'oxygène et de métal, et qu'il a nommée *uranyle* : dès lors, le sesquioxyde d'uranium, n'étant plus que de l'oxyde d'uranyle [$(U^2O^2)O$], l'anomalie disparaît. En effet, si dans les sels dont il fait partie, on ne considère pas l'oxygène, qui se trouve dans le groupement moléculaire hypothétique, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide devient normal. Affectons d'un signe le prétendu uranyle, et comparons, par exemple, son azotate avec celui de potasse. Nous ne trouverons aucune différence entre les deux formules :

Azotate d'oxyde d'uranyle........	UyO,AzO^5
Azotate d'oxyde de potassium.....	$K\ O,AzO^5$

D'autres faits prêtent un grand appui à cette théorie. Presque tous les sels de sesquioxyde d'uranium peuvent former de doubles sels ; or, aucun sel véritablement basique n'a une pareille

propriété. De plus, le sesquioxyde d'uranium soumis à l'action du chlore ne perd qu'un tiers de son oxygène, et devient ce que plusieurs chimistes appellent un *oxychlorure*. M. Péligot considère ce composé comme un *chlorure d'uranyle* UyCl = [(U^2O^2), Cl]; traité par le potassium, il ne perd que son chlore; l'uranyle ne pouvant pas exister isolé, se dédouble, et se transforme en *protoxyde d'uranium*.

$$\underbrace{U^2O^2}_{\text{Uranyle.}} = \underbrace{2UO}_{\text{Protoxyde d'uranium.}}$$

Il est à remarquer que le chlorure d'uranyle peut à son tour former de doubles chlorures, ce que ne font pas les *oxychlorures* proprement dits.

Tous ces faits, s'ils ne démontrent pas d'une manière absolue l'existence de l'uranyle, donnent toutefois une grande valeur à la théorie qui l'admet.]

581. **Propriétés du sesquioxyde d'uranium.** — Le sesquioxyde d'uranium est d'un beau jaune vif : lorsqu'il est hydraté, il perd la moitié de son eau à 100°, et devient anhydre à 300°. A une température plus élevée, il abandonne une partie de son oxygène, et passe à l'état d'oxyde salin vert (UO,U^2O^3). Les acides le dissolvent avec facilité, ses dissolutions sont jaunes, et il ne peut en être séparé par les alcalis à l'état de pureté, car appartenant à la classe des oxydes indifférents (293), il se combine avec la base qui le précipite et forme un uranate. Lorsqu'il est précipité de ses dissolutions salines par le carbonate de soude ou d'ammoniaque, il se redissout dans un excès de réactif, et offre ainsi un moyen de le séparer de certains oxydes qui pourraient l'accompagner. Soumis à l'action simultanée de l'hydrogène et du charbon, il perd un tiers de son oxygène, et se convertit en protoxyde d'uranium. L'un ou l'autre de ces deux oxydes, soumis à l'action du charbon, et du chlore à la fois, donnent naissance à du protochlorure d'uranium (UCl). Ce composé, traité par le potassium, lui cède son chlore, ainsi que nous l'avons dit, et l'uranium métallique reste isolé.

582. **Applications du sesquioxyde d'uranium.** — Le sesquioxyde d'uranium sert à préparer certaines couleurs jaunes employées à la décoration de la porcelaine, et c'est encore lui qui communique au cristal le *dichroïsme*, en lui donnant une teinte jaune à reflet verdâtre. Cependant, dans aucun cas, il

n'est appliqué à l'état de sesquioxyde pur, mais bien à l'état d'uranate sous le nom de *jaune d'urane*.

583. **Préparation du jaune d'urane, ou uranate acide de soude.** — La grande consommation que les verriers font de ce produit nous a déterminé à faire connaître le procédé de préparation employé en Allemagne où les minerais d'urane sont très-riches et très-abondants.

On réduit la *pechblende* en poudre fine, on la mêle avec de la pierre à chaux également en poudre, et on soumet le mélange au grillage : il se forme ainsi une combinaison de chaux et de sesquioxyde d'uranium, que l'on verse dans des cuves de bois pour la traiter par l'acide sulfurique faible. La liqueur acide est séparée du dépôt et mêlée avec un excès de carbonate de soude, qui précipite tous les oxydes métalliques, mais qui redissout le sesquioxyde d'uranium ; et pour que la nouvelle dissolution soit complète, on ajoute au dépôt donné par le carbonate de soude une autre portion de ce dernier sel dissous, et l'on fait bouillir. La liqueur alcaline est traitée par l'acide sulfurique tant qu'il se produit une effervescence. Par cette opération, l'uranium se sépare à l'état d'uranate acide de soude peu soluble, qu'on lave convenablement et qu'on exprime ensuite. Le produit sec est réduit en poudre et passe ainsi dans le commerce. (PATERA).

584. **Caractères distinctifs des sels d'uranium.** — L'uranium, ayant deux degrés d'oxydation (le protoxyde et le sesquioxyde, ou oxyde d'uranyle), doit avoir deux séries de sels, dont voici les caractères génériques.

Les sels à base de protoxyde d'uranium sont verts ; leurs dissolutions donnent par les alcalis et l'ammoniaque, un précipité gélatineux noir brun, que l'air jaunit en le faisant passer à l'état de sesquioxyde. Cette réaction sert à distinguer les sels à base de protoxyde d'uranium, des sels de nickel, de chrome et de fer, qui sont également verts.

Les sels à base de sesquioxyde (oxyde d'uranyle) sont jaunes. Leurs dissolutions alcooliques exposées au soleil verdissent en peu de temps, parce que la base est réduite à l'état de protoxyde.

Tous les sels jaunes d'uranium sont décomposés par les alcalis, mais le précipité jaune, qui se forme, est un *uranate alcalin*, et non un sesquioxyde.

RÉSUMÉ.

568. La calamine (*carbonate de zinc*) et la blende (*sulfure de zinc*) sont les produits zincifères naturels les plus employés pour l'extraction du zinc. Ils sont amenés, par le grillage, à l'état d'oxyde, qu'on décompose au moyen du charbon pour isoler le métal.

569. On épure le *zinc* en le distillant dans une cornue, à une température très-élevée, ou en le chauffant fortement dans un creuset au fond duquel est adapté un tube, qui se prolonge à l'intérieur jusqu'à peu de distance du bord du creuset, et à l'extérieur, jusqu'au dehors du cendrier du fourneau. Le zinc, étant volatil, distille par ce tube.

570. Le zinc est dimorphe ; sa densité est entre 6, 8 et 7, 2 ; il fond à 500° et distille au rouge blanc. Il est très-malléable lorsqu'il est pur ; l'oxydation qu'il subit par l'action de l'air s'arrête à la surface. Il décompose l'eau à 100°.

571. Le *fer* dit *galvanisé* est du fer recouvert d'une couche de zinc. Dans cet état, le fer est plus cassant, mais il est inoxydable.

572. L'*oxyde de zinc* (ZnO) est le produit de la combustion du zinc, ou de la calcination du carbonate, ou de l'azotate, ou du sulfite de ce métal : il appartient à la classe des oxydes indifférents ; il est fixe et soluble à $\frac{1}{[illegible]}$: la chaleur le jaunit, mais il redevient blanc en refroidissant ; il est une base puissante isomorphe avec les protoxydes de fer, de nickel, de cobalt, et avec la magnésie.

573-574. Le *chlorure de zinc* (ZnCl) est le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc. Il fond à 250°, et commence à s'évaporer à 400°, ce qui en fait un bain commode à des températures élevées et constantes. Associé, équivalent pour équivalent, avec de l'oxyde de zinc, il donne un ciment susceptible d'une grande dureté.

575. Le *sulfate de zinc* ($ZnO,SO^3 + 7$ aq) est isomorphe avec le sulfate de magnésie ; il se décompose à une température élevée. Ce sel se forme toutes les fois que l'on prépare de l'hydrogène par le zinc et l'acide sulfurique.

576. Les réactifs des sels de zinc sont l'ammoniaque et l'hydrosulfate d'ammoniaque.

577. Le *cadmium* (Cd) accompagne presque toujours le zinc dans la nature, et comme des deux métaux il est le plus volatil, c'est lui qu'on recueille le premier dans les usines à zinc. Le cadmium fond avant la chaleur rouge ; sa vapeur, en brûlant, produit l'*oxyde de cadmium* (CdO). Tous les sels solubles de ce métal sont précipités en jaune par l'hydrogène, sulfuré et donnent naissance à du *sulfure de cadmium* (CdS).

578. L'iode humecté avec de l'eau et le cadmium se combinent par le simple contact, et forment de l'*iodure de cadmium* (CdI). Ce composé est soluble et inaltérable à l'air : cette dernière propriété le fait préférer par les médecins et les photographes aux autres préparations iodées.

579. On prépare l'*uranium* (U) en faisant agir le potassium sur le protochlorure d'uranium. Ce métal ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, mais il se dissout dans les acides dilués. L'uranium donne

naissance à plusieurs oxydes dont le plus important est le sesquioxyde

580. Le *sesquioxyde d'uranium* (U^2O^3) s'obtient en calcinant l'azotate d'urane à 250°, ou en desséchant une dissolution alcoolique de ce même sel. On suppose que la véritable constitution de cet oxyde est celle d'un protoxyde ; et de là, que la véritable formule est U^2O^2,O, ou oxyde d'uranyle = Uy,O.

581. Le sesquioxyde d'uranium est d'un beau jaune vif : il perd de l'oxygène par la calcination ; il ne peut être séparé de ses dissolutions salines par les alcalis, car il s'y combine et forme des uranates ; il est soluble dans les carbonates de soude et d'ammoniaque.

582-583. Le sesquioxyde d'uranium est employé principalement dans la cristallerie, pour obtenir des teintes jaune verdâtre d'un bel effet. On le tire de la pechblende.

584. Les sels à base de protoxyde d'uranium sont verts, et l'ammoniaque les décompose en donnant lieu à un précipité gélatineux noir brun. Les sels de sesquioxyde d'uranium sont jaunes ; les alcalis les décomposent en formant un uranate insoluble. Leurs dissolutions alcooliques verdissent par l'action de la lumière solaire.

XLIIe LEÇON

ÉTAIN. — ANTIMOINE.

SOMMAIRE. — 585. Extraction de l'*étain :* (*a*) par le procédé saxon; (*b*) par le procédé anglais. — 586. Propriétés de l'étain. — 587. Différents états isomériques du *protoxyde d'étain.* — 588. Préparation industrielle du *bioxyde d'étain.* — 589. Modifications isomériques du bioxyde d'étain.— 590. Propriétés de l'*acide métastannique.* — 591. Propriétes de l'*acide stannique.* — 592. *Protosulfure d'étain* par voie sèche. — 593. *Bisulfure d'étain* par voie sèche, ou *or mussif.* — 594. Préparation et propriétés du *protochlorure d'étain.* — 595. Préparation, propriétés et usages du *bichlorure d'étain.* — 596. Réactions distinctives des dissolutions stanniques. — 597. (*a*) *Polychrome ;* (*b*) *alliage Budi.* — 598. Étamages des métaux. — 599. *Ferblanc.* — 600. Moiré métallique. — 601. Extraction de l'*antimoine.* — 602. Propriétés de l'antimoine. — 603. Préparation et propriétés du *protoxyde d'antimoine.* — 604. Préparation et propriétés de l'*acide antimonique.* — 605. Préparation du *bimétantimoniate de potasse* ou *antimoniate de potasse grenu*, réactif des sels de soude. — 606. Propriétés du *protosulfure d'antimoine.* — 607. Préparation du *kermès des pharmaciens;* sa nature. — 608. *Oxysulfures d'antimoine.* — 609. Préparation du *persulfure d'antimoine.* — 610. Préparation et propriétés du *protochlorure d'antimoine.* — 611. Préparation et propriétés du *perchlorure d'antimoine.* — 612. Caractères distinctifs des dissolutions antimoniques. — 613. Préparation, caractères et nature de l'*hydrogène antimonié.* — 614. Rapprochement entre l'antimoine et l'arsenic. — 615. Alliage détonant d'antimoine et de potassium. — 616. Alliage d'antimoine et de potassium décomposant l'eau sans détonation. — 617. *Alliage de Réaumur.* — 618. *Alliage de Cooke.* — RÉSUMÉ.

ÉTAIN.

$Sn = 59$ ou $737{,}50$.

585. [**Extraction de l'étain.** — *a. Par le procédé saxon.* — Dans les terrains les plus anciens, au milieu de roches granitiques, souvent aussi dans des sables désagrégés provenant de la destruction de ces mêmes roches, on trouve de l'*étain oxydé.* Les principaux gisements de ce minerai sont en Saxe, en Bohême, dans le comté de Cornouailles, et dans les Indes. Il y en a aussi en France, et notamment dans le Morbihan, qui valent la peine d'être largement exploités.

Voici comment en Saxe on procède pour extraire l'étain. Pour détacher une grande partie des gangues, il faut d'abord bocarder les roches ou bien les sables, puis laver. On grille les schlichs

(résidus des lavages), composés d'étain oxydé et de quelques minéraux très-denses (sulfures, arsénio-sulfures, etc., etc.), pour enlever les minéraux métalliques qui les accompagnent, et en faciliter le bocardage : un second lavage rend l'oxyde d'étain assez riche pour fournir 50 °/₀ de métal.

Le charbon et le minerai sont chargés par couches alternes dans le fourneau F (*fig.* 178). Une machine soufflante lance de l'air par la tuyère engagée dans l'orifice S, et active la combustion. A mesure que la réduction avance, le métal liquide passe dans le creuset C, avec les scories ; celles-ci, étant pâteuses et moins denses que le métal, occupent la partie supérieure du bassin et se laissent, par conséquent, enlever avec facilité. Lorsque le creuset est presque plein, on débouche le trou de coulée O ; le métal liquide passe dans le bassin de réception R, où il est épuré par un procédé assez singulier : on brasse le bain à plusieurs reprises avec un bâton de bois vert qui, étant très-chauffé, dégage beaucoup de gaz ; il se manifeste alors un bouillonnement qui entraîne à la surface les crasses disséminées dans la masse liquide ; en même temps, la portion d'oxyde qui s'y trouvait dissoute ou suspendue, se réduit. Lorsque le bain est sur le point de se faire, on enlève le métal encore liquide avec de grandes cuillères de fer, et on le coule dans des moules. Les premières levées donnent le métal le plus pur.

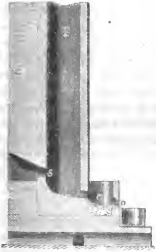


Fig. 178. — Coupe verticale d'un four saxon pour le traitement des minerais d'étain.

Comme les scories renferment de 25 à 26 °/₀ d'étain, on les ajoute aux crasses, ou à des *résidus de liquation* (dont nous allons parler) et on les fond à part, tantôt dans le même fourneau, tantôt dans un fourneau spécial : le métal qu'on en tire est moins pur que celui qui provient de la fonte du minerai.

b. Par le procédé anglais. — En Angleterre, on traite d'une autre manière le minerai d'étain qui provient des filons et qui est moins pur que le sable stannifère. Après l'avoir bocardé et lavé, on le grille dans un fourneau à réverbère et on le soumet

ensuite à un nouveau lavage[1]. Le schlich est chauffé, avec du poussier de charbon de terre et de la chaux, dans un fourneau dont la disposition générale rappelle, jusqu'à un certain point, un four à soude. Pendant que les scories sont écoulées à différentes reprises hors de l'appareil, l'étain se réunit dans un bassin intérieur.

Le métal obtenu de cette manière n'est pas aussi pur que celui qui est préparé par le procédé précédent; aussi est-on obligé de le purifier, en le soumettant à une véritable *liquation*. Dans un fourneau à réverbère, semblable à celui qui a servi à la fonte du minerai, on range près de l'*autel* les pains (saumons) d'étain à purifier, et on les chauffe modérément. Le métal pur qu'ils renferment fond le premier et suinte pour ainsi dire à travers la masse; comme la sole du fourneau est inclinée, le métal liquide s'achemine vers le trou de coulée et tombe dans un bassin de réception. Le résidu est un alliage très-ferrugineux. Il ne reste plus qu'à affiner l'étain provenant de la liquation. On y parvient en le fondant et en le brassant avec un bois vert, comme pour l'affinage par le procédé saxon. Quelquefois, l'étain traité de la sorte n'est pas encore assez pur, et il faut le soumettre à une seconde liquation.

La production annuelle de ce métal s'élève à environ 75,000 quintaux métriques. L'Angleterre en fournit la moitié, l'Allemagne un quart, les Indes le reste.]

586. **Propriétés de l'étain.** — L'étain du commerce est en feuilles, en baguettes, en tables, en pains, en saumons et en larmes. Sous cette dernière forme, son nom est *grain-tin*. On le prépare en laissant tomber par terre, d'une certaine hauteur, des lingots chauffés au-dessus de 100° : comme à cette température ils deviennent friables, le choc sur le sol les divise par petits fragments.

Si l'on en excepte celui qui provient de Malacca, l'étain du commerce n'est jamais chimiquement pur. Pour l'avoir tel, il faut le traiter par l'acide azotique : la matière blanche pulvérulente (acide métastannique) qui en résulte doit être lavée successivement à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis desséchée : on la chauffe enfin dans un creuset brasqué. L'étain ainsi obtenu est de la plus grande pureté.

[1] Les eaux de ce deuxième lavage contiennent beaucoup de sulfate de fer et de cuivre, que l'on sépare par cristallisation.

Ce métal, connu de la plus haute antiquité, est d'un blanc argentin dont le reflet a quelque chose de jaunâtre. Il cristallise facilement, et sa tendance à cristalliser est d'autant plus grande qu'il est moins pur. Il peut affecter deux formes géométriques incompatibles : le prisme à base carrée (Miller) et le cube (Frankenheim). Frotté, il dégage une odeur peu agréable; il a une saveur difficile à définir : sa densité est 7,29.

Il est dépourvu d'élasticité et par conséquent n'est pas sonore. Il est très-flexible, et lorsqu'on le plie, il fait entendre un bruit qui annonce un déchirement. On appelle ce bruit *le cri de l'étain.*

L'étain occupe le quatrième rang parmi les métaux malléables, et le huitième parmi les métaux ductiles et tenaces. Un fil de 2mm de diamètre n'est rompu que par un poids de 15k,7.

Il fond à 228° ; l'air froid ne l'altère pas, mais il s'oxyde facilement au contact de l'air chaud ; ce que l'on constate toutes les fois que l'on maintient l'étain en fusion, puisqu'il se recouvre d'une pellicule grisâtre formée par un mélange de deux oxydes à différents degrés.

L'étain décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge, s'empare de son oxygène et passe alors au plus haut degré d'oxydation qu'on lui connaisse. L'acide chlorhydrique chaud l'attaque avec une grande énergie, tandis que froid, c'est le contraire. Dans les deux cas, il se dégage de l'hydrogène. Il est suroxydé avec beaucoup de violence par l'acide azotique un peu étendu, et ne l'est pas du tout par celui qui est très-concentré (densité 1,5). L'acide sulfurique concentré et chaud se décompose en présence de l'étain : il se dégage de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, et du soufre est mis en liberté. Il est évident que, dans ce cas, le métal est oxydé à la fois par l'oxygène de l'acide et par celui de l'eau. Le dégagement de l'hydrogène sulfuré et l'apparition du soufre le prouvent assez. Ainsi l'acide sulfurique et l'eau se décomposent : le premier, en donnant de l'acide sulfureux, le second de l'hydrogène, qui lui-même réagit à l'état naissant sur une partie de l'acide sulfureux et produit de l'hydrogène sulfuré ; celui-ci, par sa réaction sur une autre portion d'acide sulfureux, engendre de l'eau et rend libre du soufre : en sorte que l'apparition de ce dernier corps et celle de l'hydrogène sulfuré ne sont que des résultats secondaires.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'ÉTAIN.

On connaît à l'étain deux degrés d'oxydation : le *protoxyde* et le *bioxyde* (acide stannique, acide métastannique). Le premier est sans importance, le dernier en a beaucoup à cause du grand usage qu'on en fait dans les arts. Néanmoins l'histoire chimique du protoxyde présente un trait, fort intéressant pour la science, qu'il est bon d'étudier.

PROTOXYDE D'ÉTAIN.

$SnO = 67$ ou $837,50$.

587. **Différents états isomériques du protoxyde d'étain.** — Cet oxyde est tantôt hydraté, tantôt anhydre : dans ce dernier cas, il peut affecter trois états différents :

1° Si l'on verse un peu de potasse dans une dissolution de protochlorure d'étain, il se forme un dépôt blanc de protoxyde hydraté qui deviendra anhydre et *noir*, par suite d'une courte ébullition[1].

2° En chauffant à 250° l'oxyde noir, il augmente de volume, décrépite et devient *olivâtre*.

3° Si l'on précipite le protochlorure d'étain par l'ammoniaque en excès, et que l'on fasse bouillir pendant quelques secondes le précipité obtenu, ayant soin de conserver un excès d'ammoniaque ; enfin, si l'on évapore une petite quantité du liquide qui tient en suspension ce précipité, on verra celui-ci prendre une belle couleur *rouge-vermillon*. C'est encore du protoxyde anhydre.

Tous ces faits, dont nous devons en grande partie la connaissance à M. Fremy, sont un exemple remarquable d'isomérie. Ces trois variétés d'un même oxyde n'ont pas, à coup sûr, la même constitution moléculaire. La variété *olivâtre* semble être la plus stable, car c'est en celle-ci que tendent toujours à se transformer les deux autres : la variété *noire*, par une température élevée ; la variété *rouge*, par le simple frottement.

En calcinant dans un tube de l'oxalate d'étain on obtient encore du protoxyde olivâtre. (Wöhler.) Cette préparation peut être faite dans un cours, séance tenante.

[1] On peut obtenir cet oxyde noir en petits cristaux brillants, si l'on évapore dans le vide une dissolution alcaline de protoxyde d'étain hydraté.

Le protoxyde hydraté n'est point stable ; il se suroxyde en absorbant l'oxygène de l'air. Il est composé :

d'Étain..................	88,06
d'Oxygène...	11,94
	100,00

BIOXYDE D'ÉTAIN.

$SnO^2 = 75$ ou 937,50.

588. **Préparation industrielle du bioxyde d'étain.** — Les potiers préparent leur bioxyde d'étain (*potée d'étain*) en calcinant le métal à l'air libre. Pour activer l'oxydation, ils y ajoutent souvent une certaine quantité de plomb. Ce métal s'oxyde à son tour, cède son oxygène aux portions d'étain qui, enveloppées dans la masse, échapperaient à l'action oxydante de l'air. On conçoit un pareil résultat, surtout lorsqu'on sait que le plomb appartient à la cinquième section, et l'étain à la quatrième ; celui-ci étant le plus oxydable, doit enlever à l'autre métal l'oxygène à mesure qu'il s'oxyde.

La masse grisâtre préparée de cette manière est broyée et lavée : le bioxyde, moins pesant que les deux métaux avec lesquels il se trouve mêlé, s'en sépare par décantation.

Le peroxyde ou bioxyde d'étain, préparé par calcination, est excellent, par exemple, pour la confection des émaux et celle de quelques couleurs, mais il serait insuffisant pour les usages des laboratoires.

589. **Modifications isomériques du bioxyde d'étain.** — La matière pulvérulente blanche que forme l'étain lorsqu'on le traite par l'acide azotique, porte le nom d'*acide métastannique*. Le dépôt blanc gélatineux auquel donne lieu le bichlorure d'étain lorsqu'on l'étend d'eau, ou bien quand on verse un acide sur un stannate alcalin, porte le nom d'*acide stannique*.

Ces deux substances peuvent être considérées comme du peroxyde d'étain hydraté ; cependant ils diffèrent entre eux par l'ensemble de leurs propriétés.

ACIDE MÉTASTANNIQUE.

$Sn^5O^{10} + 10\,aq = 465$ ou 5812,5.

590. **Propriétés de l'acide métastannique.** — L'*acide métastannique* renferme dix équivalents d'eau, dont il perd la moi-

tié lorsqu'il reste exposé pendant quelque temps à une température de 100°. Il est inattaquable par les acides sulfurique et azotique étendus, et par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré le dissout en assez grande proportion, pour l'abandonner dès qu'il est soumis à l'ébullition. Les sels auxquels il donne naissance, renferment une certaine quantité d'eau, qu'ils ne peuvent abandonner sans se décomposer : de sorte que la formule générale des *métastannates* est $MO,Sn^5O^{10} + 4aq$.

ACIDE STANNIQUE.

$SnO^2 + aq = 84$ ou 1050.

591. **Propriétés de l'acide stannique.** — L'*acide stannique* desséché dans le vide renferme un équivalent d'eau. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans les acides sulfurique et azotique étendus. Il sature quatre fois plus de base que l'acide métastannique : aussi les stannates ont-ils pour formule générale MO,SnO^2. Desséché dans le vide ou à la température de 140°, l'acide stannique devient insoluble dans les acides et acquiert les caractères de l'acide métastannique, de même que ce dernier se convertit en acide stannique lorsqu'on le calcine avec de la potasse.

Le plus employé de ces deux acides est l'acide métastannique, parce qu'il est le plus stable. On le prépare en lavant et en calcinant le produit de l'action de l'acide azotique sur l'étain. C'est à sa présence qu'est due l'opalescence de certains verres. Il sert aussi à la préparation d'une couleur céramique, connue sous le nom de *pink-colour*, à cause de la teinte rouge-œillet qu'elle donne à la faïence [1].

La composition centésimale de ces deux acides considérés à l'état anhydre est la même que celle du bioxyde d'étain préparé par voie sèche : c'est-à-dire, que sur 100 parties on en trouve :

d'Étain	78,67
d'Oxygène	21,33
	100,00

[1] On prépare le *pink-colour* en calcinant au rouge un mélange de 100 parties d'acide métastannique, 34 parties de craie et 1 à 1 ½ d'oxyde de chrome. On lave la masse avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Si l'on supprimait la craie, et si l'on calcinait à la température d'un four à porcelaine, on aurait une masse violette (*laque minérale*), qui non-seulement pourrait être appliquée sur la poterie, mais qu'on pourrait utiliser dans la peinture à l'huile. (MALAGUTI).

En résumé, l'étain au premier degré d'oxydation peut être tantôt hydraté, tantôt anhydre. Hydraté, il se combine aisément avec les alcalis, et joue à leur égard le rôle d'un acide. Anhydre, il affecte trois états isomériques différents. Au second degré d'oxydation, l'étain peut aussi bien être anhydre qu'hydraté. Dans ce dernier état, il présente deux variétés bien distinctes: l'acide métastannique et l'acide stannique. Le premier diffère du second par son insolubilité dans les acides étendus, et par sa faible capacité de saturation.

COMPOSÉS SULFURÉS DE L'ÉTAIN

Le soufre se combine avec l'étain dans les mêmes proportions que l'oxygène. Par conséquent il y a un *protosulfure d'étain* et un *bisulfure*. L'analogie entre la composition des oxydes de l'étain et celle des sulfures fait comprendre le procédé de préparation de ces derniers. Si l'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans deux dissolutions, l'une de protochlorure, l'autre de bichlorure d'étain, on aura, dans un cas, un précipité noir de protosulfure, dans l'autre un précipité jaune de bisulfure.

Mais ces deux substances peuvent également être préparées par voie sèche, et c'est même le procédé ordinairement en usage.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN.

$SnS = 75$ ou $937,5$.

592. **Protosulfure d'étain par voie sèche.** — Quand on chauffe au rouge, dans un creuset de terre, un mélange d'étain en limaille et de soufre, et qu'après avoir pulvérisé le résidu, on y ajoute une nouvelle portion de soufre et qu'on chauffe encore, on obtient le protosulfure sous la forme d'un culot gris foncé à texture lamelleuse. Ce produit est employé en médecine, dans les maladies appelées vulgairement vermineuses. Il renferme :

Étain..................	78,67
Soufre..................	21,33
	100,00

593. **Bisulfure d'étain par voie sèche, ou or mussif.** — Pour obtenir ce composé par voie sèche, on mêle 7 parties de

fleur de soufre, 6 parties de sel ammoniac, et un amalgame formé de 12 parties d'étain et 6 parties de mercure. On chauffe graduellement ce mélange dans un matras à long col, placé dans un bain de sable. Plusieurs matières (sel ammoniac, soufre, protochlorure d'étain, sulfure de mercure) vont se condenser dans le col du matras, tandis que le bisulfure d'étain reste dans le fond. Il a l'aspect d'une masse écailleuse à lames micacées grasses au toucher, d'une couleur jaune-laiton tirant sur le bronze. Le bisulfure d'étain préparé de cette manière, porte le nom d'*or mussif*, d'*or de Judée*, d'*or mosaïque*. Il est employé dans les arts pour bronzer les objets en plâtre, et pour dorer sur bois ; on s'en sert également pour frotter les coussins des machines électriques. Il est composé :

d'Étain	64,84
de Soufre	35,16
	100,00

COMPOSÉS CHLORÉS DE L'ÉTAIN

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN.

$SnCl + 2\,aq = 112,50$ ou $1406,25$.

594. **Préparation et propriétés du protochlorure d'étain.** — Le *sel d'étain* des teinturiers est un protochlorure hydraté. On peut le préparer de deux manières : 1° en attaquant l'étain par de l'acide chlorhydrique bouillant ; 2° en exposant à l'air de la grenaille d'étain humectée d'acide chlorhydrique, et en enlevant de temps en temps, au moyen d'un peu d'eau, le chlorure qui se forme. Dans les deux cas, les liqueurs sont soumises à l'évaporation pour qu'elles donnent des cristaux de *protochlorure hydraté*. La composition de cette substance est représentée par :

Étain ...	52,38	Protochlorure anhydre d'étain.	84
Chlore ..	31,55		
Eau	16,00	Eau	16
	100,00		100

Le sel d'étain du commerce a l'aspect d'une masse cristalline

composée de petites aiguilles, ayant une odeur désagréable et une saveur styptique. Il peut se dissoudre dans une petite quantité d'eau sans s'altérer : si l'eau est en grand excès, il se décompose en oxychlorure insoluble (SnCl,SnO), et en hydrochlorate de chlorure soluble. Inutile de dire que les éléments de l'eau prennent part à cette décomposition.

Le protochlorure d'étain est transformé rapidement, par l'oxygène de l'air, en bichlorure et en acide stannique ; aussi est-il considéré comme un corps réducteur par excellence. En effet, tous les sels métalliques *au maximum*, sont réduits par lui *au minimum*.

Toutefois, en faisant passer un courant d'oxygène dans des dissolutions de protochlorure d'étain, on remarque que celles qui sont concentrées n'absorbent point de gaz, tandis que dans les dissolutions assez étendues, au contraire, l'absorption de l'oxygène est considérable ; il se forme un mélange de bichlorure d'étain et d'acide stannique.

L'acide stannique reste en dissolution dans le bichlorure.
(SCHEURER-KESTNER.)

Le *sel d'étain* est un des principaux mordants employés en teinture : il sert pour les couleurs violacées, dont il rehausse l'éclat ; il est employé comme *rongeur*, en ramenant au premier degré d'oxydation les peroxydes de fer et de manganèse fixés sur les étoffes. Dans les ateliers de teinture, où il trouve souvent une application précieuse, il est parfois la cause d'accidents déplorables, comme poison. Le lait est le meilleur antidote dans cette circonstance.

Nous passerons sous silence le *protochlorure d'étain anhydre*, comme n'offrant aucun intérêt.

BICHLORURE D'ÉTAIN.

$SnCl^2 = 130$ ou $162,5$.

595. **Préparation, propriétés et usages du bichlorure d'étain.** — Les *eaux mères* qui ne donnent plus de cristaux de protochlorure hydraté servent pour préparer le *bichlorure*. Dans ce but, on les fait traverser par un courant de chlore. On peut même, pour les besoins de l'industrie, obtenir du *bichlorure d'étain* en traitant le métal par l'eau régale. Le liquide donne en se concentrant des cristaux hydratés de bichlorure. Pour

avoir cette substance à l'état anhydre, il faut faire agir à chaud le chlore sur l'étain, ou bien il faut distiller un mélange d'une partie d'étain en limaille et de 5 parties de bichlorure de mercure.

Le bichlorure d'étain anhydre, découvert par Libavius, est un liquide incolore, transparent, dont l'odeur est insupportable. Sa densité est 2,28, celle de sa vapeur est 9,2 : il bout à 120°. Exposé à l'air, il répand des fumées très-intenses, propriété qui lui valut anciennement la dénomination de *liqueur fumante de Libavius;* s'il reste pendant longtemps en contact avec l'air, il en absorbe l'humidité, s'hydrate et se solidifie.

Lorsqu'on verse une petite quantité d'eau dans le bichlorure d'étain, on entend un bruit semblable à celui d'un fer rouge qu'on plonge dans l'eau, et il dégage beaucoup de chaleur. Il se forme une combinaison, qui se dépose en beaux cristaux, et dont la formule est $SnCl^2 + 5aq$.

M. Girardin a remarqué que le bichlorure d'étain dissout à peu près les mêmes corps que le sulfure de carbone, mais en moindre proportion.

Le bichlorure d'étain a une grande tendance à former des composés doubles. M. Lewy l'a combiné, en proportions définies, avec les chlorures alcalins et terreux, et il a obtenu ainsi des produits bien cristallisés. Il forme aussi des combinaisons définies avec des substances organiques (alcool, esprit de bois, etc.).

Les teinturiers emploient le bichlorure d'étain pour rehausser l'éclat de certaines couleurs rouges, et pour préparer les toiles destinées à recevoir les *couleurs-vapeurs.*

Le bichlorure d'étain anhydre renferme :

Etain..................	45,38
Chlore..	54,62
	100,00

596. Réactions distinctives des dissolutions stanniques. — Dans les dissolutions contenant du protoxyde d'étain, ou un composé correspondant, les alcalis fixes déterminent un précipité soluble dans un excès de réactif; en faisant bouillir la dissolution, il se forme un dépôt grisâtre d'étain métallique. Ce fait est très-nettement caractéristique.

L'hydrogène sulfuré y fait naitre un précipité brun, qui est

également caractéristique, par rapport aux métaux que nous connaissons jusqu'à présent.

Une des réactions les plus saillantes de ces dissolutions est la couleur pourpre qu'elles développent dans l'eau en tenant en suspension du chlorure d'or. Cette coloration est due à la formation d'un composé d'or, d'étain et d'oxygène, connu sous le nom de *pourpre de Cassius*.

Les dissolutions stanniques *au maximum* se reconnaissent au précipité jaune sale auquel elles donnent lieu lorsqu'on les traite par l'hydrogène sulfuré. Les sulfures alcalins déterminent la même réaction, mais dans ce cas le précipité se dissout dans un excès de réactif. Toutes les autres réactions sont négatives, ou du moins ne sont point caractéristiques.

Enfin, une dissolution stannique, à quelque degré qu'elle appartienne, déposera toujours à l'état de métal l'étain qu'elle contient si on la met en contact avec une lame de fer ou de zinc.

ALLIAGES D'ÉTAIN.

L'étain en se combinant avec certains métaux forme des alliages fort importants, tels que le *bronze*, la *soudure des plombiers*, l'*amalgame des glaces*, etc., etc.; alliages dont nous parlerons en étudiant le plomb, le cuivre et le mercure.

Pour le moment, il ne sera question ici que des alliages d'étain et de fer, d'étain, de fer et de nickel.

597. **Alliages d'étain et de fer.** — *a. Polychrome.* — Il y a environ soixante-dix ans, Biberel fit connaître un alliage composé de 6 parties d'étain et 1 partie de fer. Bientôt oublié, cet alliage a reparu sous le nom de *polychrome*, et il a été appliqué, avec quelque succès, à l'étamage des ustensiles de cuivre. Il se recommande par la facilité qu'il donne de déposer sur les objets à étamer des couches aussi épaisses qu'on le désire, avantage dont ne jouit pas l'étain à cause de sa trop grande fusibilité.

b. Alliage Budi. — On fait un alliage en fondant ensemble 89 parties d'étain, 6 parties de nickel et 5 parties de fer. Sa qualité principale est d'adhérer à la fonte, même quand elle n'est pas tournée. Il porte le nom d'*alliage Budi*.

598. **Étamage des métaux.** — Les métaux que l'on appelle étamés sont des métaux dont la surface est *alliée* avec l'étain.

On se propose, par l'étamage, de recouvrir un métal oxydable par un autre métal moins oxydable; en un mot, c'est le but de

la dorure. Mais dans ce dernier cas, aucune action chimique ne se manifeste entre les deux métaux qui se touchent, tandis que dans le premier cas ils s'allient.

L'étamage le plus vulgaire est celui des ustensiles de cuivre. Le procédé étant connu de tout le monde, puisqu'on le pratique partout sur la voie publique, on se bornera à expliquer pourquoi on frotte à chaud avec du sel ammoniac les surfaces que l'on veut étamer. L'emploi de ce sel a pour résultat de décaper la surface du cuivre. L'oxyde qui pourrait s'y trouver est transformé en chlorure qu'on enlève par le frottement. D'après M. Golfier-Besseyre, l'étamage est tellement facilité par un composé formé de chlorure de zinc et d'hydrochlorate d'ammoniaque [1], que l'on peut, par ce moyen, étamer des métaux autres que le cuivre.

Tant que l'étamage est opéré avec de l'étain, et que la couche étamante ne sera pas assez usée pour mettre à nu quelques parties du métal qu'elle recouvre, il n'y a aucune crainte à avoir pour la salubrité. Mais il en est autrement lorsqu'au lieu d'étain fin on se sert d'alliages où le plomb se trouve dans une proportion plus forte que $\frac{1}{10}$, et où souvent le zinc figure pour plusieurs centièmes. Dans ce cas les ustensiles culinaires peuvent occasionner des empoisonnements attendu que les graisses, les acides, et en général les substances organiques, qui font partie des aliments, exercent, sous l'influence de la chaleur et de l'eau, une action dissolvante sur ces métaux, dont l'action délétère est depuis longtemps reconnue.

599. **Fer-blanc ou fer étamé.** — Ce qu'on appelle *fer-blanc* est du fer étamé dont voici la préparation : des feuilles de fer passées au laminoir et bien décapées sont plongées dans un bain d'étain où elles restent une heure et demie ; mais il faut qu'elles aient été immergées préalablement pendant une heure dans de la graisse fondue ; il est nécessaire aussi que le métal du bain soit recouvert lui-même de graisse. De cette manière, le fer se dessèche et reste à l'abri de l'oxygène avant et pendant l'étamage.

Comme les feuilles de fer ainsi préparées sont recouvertes d'un excès d'étain, on les passe au *lavage*. Cette opération consiste à plonger la feuille dans un bain d'étain très-pur, à la retirer immédiatement, à la brosser, et à l'enfoncer bientôt après dans un

[1] On prépare ce double chlorure en mêlant un équivalent de sel ammoniac avec un équivalent de chlorure de zinc.

autre bain d'étain et dans de la graisse fondue, enfin à la nettoyer avec du son.

L'étamage est bien fait lorsque la surface des feuilles ne présente aucune solution de continuité ; car, dans le cas contraire, le fer-blanc se rouille plus facilement que le fer non étamé. Cela tient à ce que le fer en contact avec l'étain, étant électro-positif, s'oxyde très-rapidement : c'est l'opposé de ce qui arrive au fer zingué. C'est pour la même raison que le fer-blanc n'a aucune durée lorsqu'il a été coupé : l'oxydation commence alors sur les bords et se propage avec rapidité à toute la surface.

600. **Moiré métallique.** — La surface du fer étamé présenterait une cristallisation à grandes lames, si elle n'était masquée par une légère pellicule d'étain. Enlève-t-on cette pellicule au moyen d'un acide, la cristallisation apparaît, et le fer-blanc prend cet aspect particulier que l'on connaît sous le nom de *moiré métallique*.

Pour fabriquer le *moiré*, on suspend horizontalement une feuille de fer-blanc au-dessus d'un fourneau, et on la chauffe jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte jaune : on la soumet alors à une espèce de dégraissage opéré avec de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide, 2 parties d'eau) ; après avoir lavé et bien égoutté la feuille, on y applique, au moyen d'une éponge ou d'une espèce de brosse de laine, une liqueur acide contenant d'ordinaire de l'eau régale[1]. Immédiatement après l'action de l'acide, la surface du fer-blanc se trouve recouverte de lames fibreuses très-larges. Par certains artifices, on peut obtenir des moirés à petites lames. On en aura d'aspect granitique, par exemple, si, avant d'appliquer la composition acide, on fait chauffer le fer-blanc de manière à fondre l'étain, et si, après l'avoir saupoudré avec du sel ammoniac, on le plonge rapidement dans l'eau froide. On obtiendra du moiré étoilé si, sur la feuille chauffée, on projette de petites gouttes d'eau froide. On conçoit que le moiré change d'aspect, suivant la nature des cristaux qui se trouvent masqués sur la feuille. Dans tous les cas, il faut avoir soin de ne pas trop

[1] Les fabricants de *fer-blanc moiré* emploient une des compositions suivantes :

Eau.	Sel marin.	Acide azotique.	Acide hydrochlorique.	Acide sulfurique.
8	4	2	»	»
8	»	2	3	»
8	»	»	2	1
4	»	2	2	»
2	»	2	1	»
3	»	1	2	»
8	»	0,1	»	4

prolonger l'action de l'acide, et pour préserver la surface moirée de toute oxydation, il faut la recouvrir d'un vernis blanc ou coloré. Le vernis *au copal* est le plus usité.

ANTIMOINE.

Sb = 122 ou 1525.

Bien que la production européenne annuelle de l'antimoine dépasse à peine 500,000 kilogrammes, et que par conséquent ce métal ne soit pas des plus importants, toutefois, il est bon de le connaître, car il fait partie de l'alliage qui sert à fabriquer les *caractères d'imprimerie*, et il est la base de quelques médicaments très-actifs et d'un usage fréquent.

601. [**Extraction de l'antimoine.** — On tire l'antimoine du sulfure de ce métal, qu'on trouve en abondance dans la nature. On commence par séparer le sulfure de sa gangue, qui est généralement formée de quartz, de sulfate de baryte, ou de carbonate de chaux.

A cet effet, on chauffe le minerai dans de grands creusets à fond percé : le sulfure entre en fusion, sort par l'ouverture du fond, et tombe dans un récipient disposé pour le recevoir ; la gangue, qui est infusible, reste dans le creuset. Le sulfure d'antimoine est ensuite grillé dans des fours à réverbère, où il s'oxyde en partie, et passe à l'état d'*oxysulfure*. On pulvérise la matière grillée, on la mêle avec $\frac{1}{4}$ de charbon préalablement imbibé d'une forte dissolution de carbonate de soude, et on la calcine dans des creusets. L'oxysulfure est en grande partie réduit, et l'on obtient un culot d'antimoine, recouvert par une scorie formée de sulfure de sodium et de la portion d'oxysulfure d'antimoine qui a échappé à la décomposition.

Le métal ainsi préparé porte, dans le commerce, le nom de *régule d'antimoine* [1], et la scorie celui de *crocus* [2].

L'antimoine que l'on obtient ainsi n'est pas chimiquement pur. Pour l'avoir dans cet état, on le fond dans un creuset de terre, après l'avoir mêlé intimement avec $\frac{1}{11}$ de son poids de

[1] *Régule*, dénomination léguée par les alchimistes. Comme l'antimoine s'allie facilement à l'or, ils lui attribuaient des qualités *nobles* qui le séparaient des métaux ordinaires ; d'où la qualification de *petit roi*, *regulus*.

[2] Le nom *crocus* est encore un legs des alchimistes. L'oxysulfure qui se trouve dans la scorie du *regulus*, étant d'un jaune rouge, on le rapprocha du safran, dont le nom latin est *crocus*. De là le nom de *crocus metallorum*.

nitre. Le métal se réunit alors sous la forme d'un culot à très-petites lamelles cristallines; structure qui, dans ce corps, est une garantie de pureté.

MM. de Bromac et Deherrypon désulfurent l'antimoine par le fer; à cet effet, ils mêlent le sulfure d'antimoine privé de sa gangue, avec de l'éponge de fer (obtenue à l'aide de la réduction des minerais secs par l'oxyde de carbone) et chauffent le mélange dans un four à flamme sous une couche de poussier de carbon.

Plusieurs avantages résultent de ce procédé :

1° Suppression du grillage ;

2° Réduction à une température plus basse ;

3° Rendement plus considérable.]

602. **Propriétés de l'antimoine.** — L'antimoine (ainsi appelé, dit-on, à l'occasion de la mort d'un grand nombre de moines, qui, d'après les conseils de Basile Valentin, avaient usé de ce métal sous forme de médicament) a un éclat argentin, très-brillant, mais un peu bleuâtre. Sa densité est 6,8. Quand on le frotte, il dégage une odeur qui rappelle celle de l'ail et de la graisse. Il est très-cassant, et se laisse pulvériser avec une grande facilité. Il fond vers 450°; à une température beaucoup plus élevée, il produit des vapeurs, de sorte qu'on pourrait le distiller dans un courant d'hydrogène. Lorsque le métal fondu se fige lentement, il présente dans sa cassure des faces de clivage, dont la disposition conduit au rhomboèdre.

L'air sec et froid n'agit point sur l'antimoine : l'air humide le ternit : à une température élevée, il s'oxyde avec dégagement de lumière. Si on laisse tomber d'une certaine hauteur une dizaine de grammes d'antimoine fortement chauffé, il se divisera en une multitude de petits globules très-brillants, accompagnés de fumées blanches épaisses. Ces globules sont de l'antimoine oxydé.

Tous les métalloïdes se combinent avec l'antimoine, à l'exception du carbone, du bore et du silicium. Pour quelques-uns, tel que le chlore, par exemple, la combustion s'opère directement à froid et avec dégagement de lumière.

Tous les métaux s'allient avec l'antimoine et acquièrent ainsi une dureté plus grande. Les caractères d'imprimerie, les clichés, les planches de musique, le métal d'Angleterre (powter) et les robinets de fontaine, sont autant d'alliages dont l'antimoine fait partie. Nous parlerons de quelques-uns d'entre eux, lorsque nous traiterons du plomb.

L'acide azotique oxyde l'antimoine sans le dissoudre : à cet égard, l'antimoine rappelle l'étain.

L'acide chlorhydrique et l'eau régale le dissolvent. Quand on emploie l'acide chlorhydrique, il y a dégagement d'hydrogène.

Les sels oxydants, tels que l'azotate et le chlorate de potasse, forment avec l'antimoine des mélanges explosifs à une haute température.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE.

On ne connaît à l'antimoine que deux degrés d'oxydation : le *protoxyde* et l'*acide antimonique*. Le corps que l'on appelle *acide antimonieux* paraît être le résultat de la combinaison des deux autres oxydes.

PROTOXYDE D'ANTIMOINE.

$SbO^3 = 146$ ou 1825.

603. **Préparation et propriétés du protoxyde d'antimoine.** — Les anciens chimistes appelaient *fleurs argentines d'antimoine* ou *neige d'antimoine*, les aiguilles prismatiques qui se forment en petite quantité, lorsqu'on calcine ce métal à l'air; ces aiguilles ne sont que du protoxyde.

Les chimistes modernes ont remarqué qu'avec ces aiguilles prennent également naissance des octaèdres réguliers semblables à ceux de l'acide arsénieux; ils en ont conclu que le protoxyde d'antimoine est dimorphe.

On peut obtenir cet oxyde sous forme d'une poussière cristalline, en versant du protochlorure d'antimoine dans une dissolution bouillante de carbonate de soude. Si la dissolution était froide, le protoxyde serait hydraté ($SbO^3 + aq$).

Le protoxyde d'antimoine est d'un blanc grisâtre, il fond à la chaleur rouge, et se volatilise à une température plus élevée. A l'état d'hydrate, il est soluble dans les alcalis à l'égard desquels il joue le rôle d'un acide.

Il se dissout également dans certains acides organiques. C'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'*émétique* dont il sera question ailleurs, en faisant remarquer que le protoxyde d'antimoine peut être considéré comme de l'oxyde d'antimonyle [SbO^2,O] comparable à l'oxyde d'uranyle.

On a proposé, dans ces derniers temps, d'employer le protoxyde d'antimoine en peinture à la place de la céruse. Mais

cette idée n'a pas eu de suite, car l'oxyde de zinc coûte moins cher et peut rendre les mêmes services.

ACIDE ANTIMONIQUE.

$SbO^5 = 162$ ou 2025.

604. Préparation et propriétés de l'acide antimonique. — L'*acide antimonique* était connu anciennement sous le nom de *bézoard minéral*. Lorsqu'on traite l'antimoine en poudre par de l'eau régale contenant un excès d'acide azotique, il en résulte une matière blanche qui renferme un équivalent d'eau qu'elle perd par la chaleur, en prenant une couleur jaune. Une grande quantité d'eau versée sur le perchlorure d'antimoine donne encore de l'acide antimonique, mais alors il contient les éléments de deux équivalents d'eau.

L'acide antimonique, quels que soient les moyens de sa préparation, ne se présente jamais sous deux états différents d'hydratation, car chacun d'eux représente un acide particulier doué d'une capacité de saturation qui lui est propre. L'acide à une molécule d'eau est monoatomique; l'acide qui en renferme deux est biatomique. Aussi appelle-t-on ce dernier *acide métantimonique*, et le premier *acide antimonique*. Tous les deux perdent leur eau basique par la calcination à l'abri de l'air, et passent alors à l'état d'acide anhydre : calcinés au contact de l'air, ils perdent de l'oxygène et se transforment en acide antimonieux (SbO^4). Cette dernière substance peut être considérée comme un oxyde salin (SbO^3,SbO^5), qui, sous le nom d'*acide antimonique*, est employée pour les jaunes dans les couleurs vitrifiables.

Nous avons insisté sur la différence de l'état moléculaire de ces deux acides, parce que l'un d'eux, l'*acide métantimonique*, en se combinant avec la potasse, donne naissance à un sel qui sert de réactif pour découvrir la soude, et dont nous allons donner le procédé de préparation.

BIMÉTANTIMONIATE DE POTASSE, RÉACTIF DE LA SOUDE.

$KO,SbO^5 + 7\,aq = 272,14$ ou 3401,80.

605. Préparation du bimétantimoniate de potasse, ou antimoniate de potasse grenu, réactif des sels de soude. — On chauffe dans un creuset 1 partie d'antimoine avec 4 par-

ties de nitre, et on lave le résidu à l'eau tiède pour enlever l'azotate et l'azotite de potasse. On a ainsi de l'*antimoniate de potasse neutre et anhydre*, qu'on fait bouillir dans l'eau jusqu'à ce qu'il soit presque complétement dissous ; puis la liqueur est filtrée et évaporée dans une capsule d'argent ou de platine : dès qu'elle a atteint une consistance sirupeuse, on y ajoute quelques fragments de potasse caustique, et l'on continue à évaporer jusqu'à ce qu'une goutte déposée sur une lame de verre donne des signes apparents de cristallisation. Alors on retire la capsule du feu et on la laisse refroidir : il se formera un abondant dépôt cristallin, mélange de *métantimoniate de potasse neutre et de bimétantimoniate de potasse*. Après avoir décanté la liqueur alcaline, on fait sécher le sel sur du papier plié en plusieurs doubles, ou sur un corps poreux tel que le plâtre ou la porcelaine dégourdie.

Pour se servir de ce réactif, il faut en mettre 5 à 6 grammes dans un verre à expériences, et verser dessus 10 à 15 grammes d'eau froide, afin de dissoudre l'excès de potasse que le mélange salin pourrait retenir, et de décomposer le *méta-antimoniate neutre* en un sel acide qui est peu soluble à froid. On décante la liqueur et on lave à trois ou quatre reprises, mais rapidement et sans laisser séjourner l'eau de lavage sur le sel. Lorsqu'on est sûr que la potasse en excès est disparue, on laisse le sel acide en contact avec l'eau pendant quelques minutes ; on filtre la liqueur, dont on se servira pour découvrir dans une dissolution saline même, $\frac{1}{100}$ de soude.

COMPOSÉS SULFURÉS DE L'ANTIMOINE

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE

$SbS^3 = 170$ ou 2125.

Nous avons déjà dit que le protosulfure d'antimoine se trouve en grande quantité dans la nature. Il y est sous la forme d'aiguilles prismatiques plus ou moins volumineuses, douées d'un grand éclat métallique, et dont la densité est 4,62.

606. **Propriétés du protosulfure d'antimoine.** — *Le sulfure d'antimoine artificiel* est tantôt gris et lamelleux, tantôt rouge et pulvérulent, selon le procédé de préparation. En tout cas, il correspond, par sa composition, au protoxyde, et comme lui, il est doué de propriétés chimiques indifférentes, c'est-à-dire qu'il

peut jouer le rôle de *sulfacide* et de *sulfobase*. C'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du *kermès*, médicament très-actif, dont les médecins font un usage fréquent.

607. **Préparation du kermès des pharmaciens; sa nature.** — En faisant bouillir, pendant $\frac{3}{4}$ d'heure, 1 partie de sulfure d'antimoine en poudre et 22 $\frac{1}{2}$ parties de carbonate de soude anhydre, avec 250 parties d'eau, on obtient une liqueur qui, filtrée, dépose, en se refroidissant, une matière d'un jaune brun : cette matière est le *kermès des pharmaciens*.

On peut aussi le préparer par voie sèche, en fondant, dans un creuset de terre, un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine naturel et de 3 parties de carbonate de soude sec; on coule la matière fondue, on la pulvérise, puis on la fait bouillir avec une grande quantité d'eau : par le refroidissement de la liqueur il se dépose également du kermès.

Dans cette opération il se forme du sulfure de sodium et une quantité équivalente de protoxyde d'antimoine : le premier de ces deux produits se combine avec du sulfure d'antimoine pour former un sulfure double; le second, avec de la soude, et donne naissance à un composé salin. Ces deux combinaisons doubles coexistent dans l'eau tant qu'elle est bouillante; dès que l'eau se refroidit, elles se décomposent, et il se forme un précipité de kermès et de protoxyde d'antimoine. Il est facile de constater, au moyen du microscope, que le kermès est un mélange.

608. **Oxysulfure d'antimoine.** — Par le grillage, le sulfure d'antimoine ne perd qu'une partie de son soufre, et passe à l'état d'*oxysulfure*. La composition et l'aspect de ce produit varient selon la durée plus ou moins longue du grillage. Aussi les anciens chimistes l'appelaient-ils tantôt *verre d'antimoine*, tantôt *foie d'antimoine*, ou bien encore *crocus*, dénominations dues à la nuance du produit.

L'*oxysulfure d'antimoine* était employé autrefois comme diaphorétique et comme émétique : aujourd'hui, il est abandonné à la médecine vétérinaire.

PERSULFURE D'ANTIMOINE.

$SbS^5 = 202$ ou 2525.

609. **Préparation du persulfure d'antimoine.** — En faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de perchlorure d'antimoine, on y fait naître un dépôt jaune orangé

formé par du sulfure d'antimoine hydraté, dont la composition correspond à celle de l'acide antimonique. C'est un persulfure, dont les propriétés acides sont bien tranchées : il se combine avec les sulfures alcalins et forme des sulfosels parfaitement définis.

La couleur rouge qui se manifeste dans les dissolutions antimoniques traitées par l'hydrogène sulfuré, constitue une réaction caractéristique qui permet de ne pas confondre les sels d'antimoine avec tout autre sel métallique.

COMPOSÉS CHLORÉS DE L'ANTIMOINE

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE.

$SbCl^3 = 228,50$ ou $2855,25$.

610. **Préparation et propriétés du protochlorure d'antimoine.** — Ce que nous appelons aujourd'hui *chlorure d'antimoine*, portait anciennement le nom de *beurre d'antimoine*. Ce composé a la consistance butyreuse; il est blanc grisâtre; il cristallise en tétraèdres, fond à une chaleur modérée, et se volatilise vers 360°.

Le *protochlorure d'antimoine* est déliquescent, et par conséquent soluble. Lorsqu'on le dissout dans un excès d'eau, il passe à l'état d'oxychlorure, corps cristallin, insoluble, qu'on nommait autrefois *poudre d'Algaroth* (SbO^2Cl). On peut en empêcher la décomposition, en ajoutant au liquide une grande quantité d'acide tartrique.

Le procédé le plus commode et le plus économique pour préparer le protochlorure d'antimoine, consiste à distiller les résidus liquides de la préparation de l'hydrogène sulfuré par le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique.

Le protochlorure d'antimoine est un caustique que l'on emploie dissous dans l'acide chlorhydrique, pour bronzer les métaux. Appliqué sur le fer, il le recouvre d'une pellicule d'antimoine, et le préserve ainsi de la rouille. Il sert aussi pour nettoyer le cuir jaune ciré. Dans les laboratoires on en fait usage comme agent de chloruration à la place du chlore. Son emploi est plus commode que celui du chlore gazeux dont il est difficile d'abriter les organes de la respiration.

Il est composé :

d'Antimoine............	53,39
de Chlore..............	46,61
	100,00

PERCHLORURE D'ANTIMOINE.

$SbCl^5 = 299,5$ ou $3743,75$.

611. **Préparation et propriétés du perchlorure d'antimoine.** — Nous devons nous rappeler que, lorsqu'on introduit de l'antimoine en poudre dans un flacon rempli de chlore, les deux corps se combinent en dégageant de la chaleur et de la lumière : le produit de cette combinaison est le *perchlorure d'antimoine*. On peut l'obtenir en grande quantité en faisant arriver du chlore sur de l'antimoine chauffé au rouge. Ce composé représente le plus haut degré de chloruration de l'antimoine.

Le perchlorure d'antimoine est un liquide très-fumant et très-volatil. Une petite quantité d'eau l'hydrate, un excès d'eau le décompose; et comme l'eau se décompose en même temps, il se forme de l'acide antimonique et de l'acide chlorhydrique. Dans les laboratoires il est d'un fréquent usage, vu qu'il sert à chlorurer, et dispense souvent de se servir du chlore, gaz qui, malgré toutes les précautions, manque rarement d'incommoder l'opérateur.

Le perchlorure d'antimoine renferme :

Antimoine..............	40,73
Chlore.................	59,27
	100,00

612. **Caractères distinctifs des dissolutions antimoniques.** — Les dissolutions antimoniques sont précipitées en blanc par la potasse, dont un excès redissout le dépôt qui s'est formé. L'hydrogène sulfuré, et tous les sulfures en dissolution, y déterminent un précipité rouge-orange de sulfure d'antimoine hydraté soluble dans les hydrosulfates alcalins.

Une lame de zinc ou de fer se recouvre d'une poussière noire d'antimoine très-divisée, aussitôt qu'elle est plongée dans une dissolution antimoniale.

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ.

SbH^3? = 125 ou 1562,5.

613. **Préparation, caractères et nature de l'hydrogène antimonié.** — Si l'on verse une dissolution de protochlorure d'antimoine dans un flacon contenant le mélange propre à dégager de l'hydrogène (zinc, acide sulfurique et eau), le gaz qui se dégagera sera de l'*hydrogène antimonié*. On le reconnaîtra aisément aux fumées qu'il dégage lorsqu'on l'enflamme, et aux phénomènes qu'il occasionne dans l'appareil de Marsh, phénomènes qui ont beaucoup d'analogie avec ceux auxquels donne lieu l'hydrogène arsénié (leçon 15e). Aussi l'hydrogène antimonié produit-il un anneau métallique, et des taches miroitantes, qu'un œil peu exercé ne saurait distinguer de l'anneau et des taches arsenicales[1]. La composition de ce gaz n'a pas encore été exactement déterminée par l'analyse, mais il est probable qu'elle est la même que celle de l'hydrogène arsénié, et que ces deux gaz ont la même constitution que l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré.

614. **Rapprochement entre l'antimoine et l'arsenic.** — Rappelons-nous ce que nous avons dit sur l'arsenic, et nous serons frappés de sa grande ressemblance avec l'antimoine. Ces deux corps ont l'aspect métallique; aucun d'eux ne cristallise dans le système régulier; leurs combinaisons avec les métaux ont les caractères des alliages; leurs combinaisons avec les métalloïdes ont le même air de famille. L'acide arsénieux (AsO^3), et le protoxyde d'antimoine (SbO^3) sont deux acides faibles et jouent quelquefois le rôle de bases : les chlorures et les sulfures de ces deux éléments ont des propriétés incontestablement acides. L'hydrogène antimonié se décompose comme l'hydrogène arsénié; les composés antimoniques et arsenicaux ont en général une grande ressemblance avec les composés phosphorés correspondants; en un mot, il y aurait autant de raison de placer l'antimoine à côté de l'arsenic, parmi les métalloïdes, que de placer

[1] L'anneau *antimonial* se forme à une très-petite distance de l'endroit où le gaz se décompose par la chaleur, tandis que, toutes choses égales d'ailleurs, l'anneau *arsenical* se forme plus loin. Quant aux taches, on les distingue au moyen de l'hypochlorite de potasse (eau de Javelle). Ce réactif fait disparaître immédiatement les taches arsenicales, et n'altère point les taches antimoniales.

l'arsenic à côté de l'antimoine, parmi les métaux. Aussi, l'arsenic, l'antimoine et le phosphore se trouvent-ils réunis en un seul groupe dans certains traités de chimie; dans d'autres, l'arsenic est rangé parmi les métaux : ce qui prouve une fois de plus que la division des corps simples, en métaux et en métalloïdes, est un artifice utile sans doute, mais qui n'est pas fondé sur des caractères absolus.

ALLIAGES DE L'ANTIMOINE.

615. **Alliage détonant d'antimoine et de potassium.** — En chauffant pendant plusieurs heures dans un creuset de terre enduit d'une couche de charbon un mélange de 100 parties d'émétique (*tartrate d'antimoine et de potasse*) et de 3 parties de noir de fumée, on obtient un alliage qui peut s'enflammer avec explosion sous l'influence de l'air humide; aussi faudra-t-il prendre la précaution de ne le retirer du creuset qu'après complet refroidissement; car si l'on découvrait le creuset lorsqu'il est encore chaud, il en pourrait résulter une explosion qui lancerait de tous côtés des parcelles d'alliage incandescent. Cette matière détone quand on la met en contact avec l'eau.

616. **Alliage d'antimoine et de potassium décomposant l'eau sans détonation.** — On chauffe lentement dans un creuset couvert un mélange de 5 parties de tartre brut et de 4 parties d'antimoine : quand le tartre est complétement carbonisé, on expose le creuset pendant une heure à l'action d'une chaleur blanche; ensuite on bouche le fourneau, et on y laisse refroidir le creuset pendant 24 heures. L'alliage qu'on obtiendra aura un éclat métallique, sera parfaitement cristallisé et décomposera énergiquement l'eau.

617. **Alliage de Réaumur.** — Réaumur a trouvé qu'en chauffant à une forte température un mélange de 70 parties d'antimoine et 30 parties de limaille de fer, on obtient un alliage extrêmement dur *faisant feu au briquet.*

618. **Alliage de Cooke** (Sb,3Zn). **Son allomérie.** — On prépare cet alliage en fondant 57 parties d'antimoine avec 43 parties de zinc; on laisse refroidir la masse fondue, et quand une croûte suffisamment épaisse se sera formée à la surface, on la perce et on renverse le creuset pour faire écouler la portion d'alliage qui n'est pas encore solidifiée : on obtient ainsi de beaux cristaux prismatiques brillants, doués d'un éclat argentin, et dont

la propriété la plus remarquable est de décomposer l'eau bouillante, et de donner lieu à un dégagement d'hydrogène.

Il paraîtrait que lorsqu'on élève la proportion de zinc de manière à anéantir la simplicité des rapports entre les deux métaux constituants de l'alliage, on obtient encore les mêmes cristaux, à cela près qu'ils sont plus riches en zinc. L'auteur en a obtenu qui renfermaient 46,89 — 48,7 — et 55 p. 100 de zinc, quoique la forme cristalline n'eût aucunement changé. Ce qui est vrai pour le zinc n'est plus vrai pour l'antimoine, dont il suffit d'élever tant soit peu la proportion pour ne plus avoir que des cristallisations confuses indiquant des mélanges.

Cette curieuse observation a déterminé son auteur à essayer d'introduire dans la science l'idée de l'*Allomérisme* qui diffère de l'*Isomorphisme* en ce que celui-ci porte sur la qualité des composants et l'autre sur la quantité.

RÉSUMÉ.

585. Le minéral qui sert principalement à l'extraction de l'étain est un oxyde de ce métal. Sa réduction s'opère par le charbon dans un fourneau vertical (méthode saxonne), ou dans un four à réverbère (méthode anglaise). On épure l'étain brut, en en chauffant graduellement des masses dans un fourneau à réverbère. L'étain fond avant les métaux qui l'accompagnent, et se sépare ; en le brassant avec un bois vert pendant qu'il est encore liquide, on achève de le purifier.

586. L'*étain* (Sn) est d'un blanc argentin, à reflet quelque peu jaunâtre ; il cristallise facilement, et il est dimorphe : quatrième parmi les métaux malléables, il est le huitième parmi les métaux ductiles et tenaces ; oxydable seulement à chaud, il ne décompose l'eau qu'à la chaleur rouge. Les acides sulfurique et azotique l'attaquent et l'oxydent : l'acide chlorhydrique le dissout et le change en chlorure d'étain.

587. Le *protoxyde d'étain* (SnO) peut affecter trois formes distinctes : tantôt il est noir et cristallisé, tantôt olivâtre et pulvérulent, tantôt rouge amorphe. La forme olivâtre paraît la plus stable. On l'obtient dans cet état en calcinant dans un tube de l'oxalate d'étain.

588 à 591. Le *bioxyde d'étain* (SnO^2) préparé par la calcination ou bien par l'action de l'acide azotique sur l'étain porte le nom d'*acide métastannique* : obtenu par ce dernier procédé, il est hydraté ($Sn^5O^{10} + 10\,aq$) : à la température de 100°, il perd la moitié de son eau ; à une température plus élevée, il devient anhydre, comme s'il avait été préparé par voie sèche. L'acide métastannique est complétement inattaquable par les acides étendus : l'acide sulfurique en dissout une certaine quantité, pour l'abandonner dès qu'il est soumis à l'ébullition. Le bioxyde d'étain, préparé en décomposant par l'eau le bichlorure d'étain, ou en versant un acide sur un *stannate alcalin*, porte le nom d'*acide stannique* ($SnO^2 + aq$).

et il se distingue par sa solubilité dans les acides sulfurique et azotique étendus et dans l'acide chlorhydrique concentré. A 140°, il passe à l'état d'acide métastannique anhydre.

592. On prépare le *protosulfure d'étain* (SnS) en chauffant au rouge un mélange de limaille d'étain et de soufre. Ce produit a une texture lamelleuse, et il est employé comme vermifuge.

593. Le *bisulfure d'étain* (SnS^2) est obtenu en chauffant dans un matras à long col, un mélange de soufre, de sel ammoniac et d'amalgame d'étain : préparé de cette manière, il a l'aspect d'une masse micacée, d'une couleur jaune laiton, et il est connu vulgairement sous le nom d'*or mussif*, *or des Indes*, *or mosaïque*. Il sert pour bronzer le plâtre, et le bois.

594. En attaquant l'étain par l'acide chlorhydrique bouillant, ou en exposant à l'air de la grenaille de ce métal humectée par le même acide, on obtient le *protochlorure d'étain* (SnCl + 2aq) ou *sel d'etain* des teinturiers. Cette substance est décomposée par l'eau en excès, et donne lieu à la formation d'un *oxychlorure insoluble* (SnCl,SnO). Le protochlorure d'étain est un réducteur très-énergique à cause de sa tendance à passer à l'état de bichlorure et d'acide stannique par l'action de l'oxygène. Il sert aux teinturiers comme *mordant* et comme *rongeur*.

595. Le *bichlorure d'étain* ($SnCl^2$) est le produit de l'action à chaud du chlore sur l'étain. Ce composé est liquide, a une odeur insupportable et est très-fumant ; ce qui lui a valu la dénomination de *liqueur fumante de Libavius*. Il se combine avec l'eau, en dégageant beaucoup de chaleur, et forme un hydrate ($SnCl^2 + 5aq$). Il est employé en teinture pour rehausser l'éclat de certains rouges.

596. Les réactifs des dissolutions stanniques dans lesquelles le métal est à l'état de protoxyde ou à un état correspondant, sont l'*hydrogène sulfuré*, qui donne lieu à un précipité brun caractéristique du protosulfure d'étain, et le *chlorure d'or*, qui donne naissance à du *pourpre de Cassius*.

Pour les dissolutions stanniques où le métal est à l'état de bioxyde, ou à un état correspondant, le meilleur réactif est encore l'*hydrogène sulfuré*, qui fait naître un dépôt jaune sale.

Toutes les dissolutions stanniques sont décomposées par le zinc et le fer, métaux qui précipitent l'étain.

597 à **600** *bis*. Le *fer-blanc* est du fer recouvert d'une couche d'étain : on le prépare en tenant plongées dans un bain d'étain, pendant une heure et demie, des feuilles de fer bien décapées. Lorsque le fer blanc a l'aspect cristallin, il porte le nom de *moiré métallique*. On rend moiré le fer-blanc en l'exposant à l'action des acides.

601-602. On tire l'antimoine (Sb) du sulfure de ce métal, qu'on trouve en abondance dans la nature. L'antimoine a un éclat argentin bleuâtre : il est cassant et distillable. L'air humide le ternit ; à chaud, il s'oxyde.

603. En chauffant à l'air l'antimoine, on obtient des *aiguilles* prismatiques de *protoxyde d'antimoine* (SbO^3), qu'on appelait autrefois *fleurs argentines d'antimoine* ou *neige d'antimoine*. Cet oxyde est fusible et volatil : il est soluble dans les alcalis, et dans plusieurs acides organiques.

604. On prépare l'*acide antimonique* anhydre (SbO^5) en traitant l'antimoine par de l'eau régale contenant un excès d'acide azotique, et en calcinant le produit. Avant la calcination, l'acide antimonique est hydraté ($SbO^5 + aq$).

En versant beaucoup d'eau sur le perchlorure d'antimoine, on obtient l'*acide métantimonique* ($SbO^5 + 2aq$) qui diffère de l'autre acide parce qu'il est biatomique.

En calcinant à l'air ces deux acides, ils passent à l'état d'oxyde salin (SbO^3, SbO^5) qu'on appelle vulgairement *acide antimonieux*.

605. Le *bimétantimoniate de potasse* ($KO, SbO^5 + 7aq$), qu'on obtient en faisant agir de la potasse sur l'antimoniate neutre de cette base, est un réactif des sels de soude.

606. Le *sulfure d'antimoine* (SbS^3) artificiel change de couleur suivant le procédé de sa préparation. C'est un sulfure *indifférent*.

607. Le *kermès* des pharmaciens est un mélange de protosulfure et de protoxyde d'antimoine ; on le prépare en faisant bouillir du protosulfure naturel d'antimoine avec une dissolution de carbonate de soude : par le refroidissement, le kermès se précipite.

608. Par le grillage, le sulfure d'antimoine passe à l'état d'*oxysulfure*, dont la composition varie suivant la durée de l'opération : ce composé portait autrefois le nom de *verre d'antimoine*, *foie d'antimoine* ou *crocus*, selon sa couleur ou son degré de transparence.

609. Le *persulfure d'antimoine* (SbS^5) est le produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution de perchlorure d'antimoine. C'est un sulfacide.

610. Le *protochlorure d'antimoine* ($SbCl^3$) a une consistance butyreuse ; il est cristallisable, fusible, volatil et déliquescent. Un excès d'eau le décompose, en le faisant passer à l'état d'*oxychlorure d'antimoine* (SbO^2Cl) ou *poudre d'Algaroth*. On l'obtient en concentrant, et puis en distillant le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine.

611. Le *perchlorure d'antimoine* ($SbCl^5$), produit de l'action réciproque de l'antimoine et du chlore, est un liquide fumant et volatil, qu'un excès d'eau fait passer à l'état d'acide antimonique.

612. Les dissolutions de l'antimoine précipitent en rouge-orange par l'*hydrogène sulfuré* et les *sulfures alcalins :* elles précipitent en blanc par la potasse dont un excès redissout le précipité : enfin, elles noircissent le zinc parce qu'elles le recouvrent d'antimoine très-divisé.

613. L'*hydrogène antimonié* paraît avoir la même constitution que l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié et l'ammoniaque.

614 à **618.** L'antimoine se combine avec le potassium et forme des alliages qui décomposent l'eau, et quelquefois avec détonation. Avec le fer il forme un alliage très-dur (*alliage de Réaumur*) qui fait feu au briquet. Avec le zinc il forme l'*alliage de Cooke*, qui décompose l'eau à la température de 100°. L'antimoine a de nombreux rapports chimiques avec l'arsenic.

LEÇON XLIII

CUIVRE

Sommaire. — 619. Traitement des *pyrites cuivreuses*. — 620. Propriétés du *cuivre*. — 621. Propriétés et préparation du *protoxyde de cuivre*. — 622. Préparation et caractères du *bioxyde de cuivre*. — 623. État naturel, préparation et propriétés du *protosulfure de cuivre*. — 623 *bis*. Préparation du *bisulfure de cuivre artificiel*. — 624. Préparation et propriétés du *protochlorure de cuivre*. — 625. Préparation et propriétés du *bichlorure de cuivre*. — 626. *Sulfate de cuivre*; sa préparation et ses caractères. — 627. *Vert de Schéele* et *vert de Schweinfurt*. — 628. Préparation du *carbonate basique de cuivre*. — 629. *Bleu de montagne*. — 630. *Vert-de-gris du bronze*. — 631. Caractères distinctifs des sels de cuivre. — 632. *Laiton*. — 633. Étamage du laiton. — 634. Zincage du laiton. — 635. *Maillechort*. — 636. *Bronze*. — 637. *Alliages cuprostannifères définis* de M. Rieffel. — 638. *Acier de cuivre* ou *siliciure de cuivre*. — 639. Alliages de l'aluminium et du cuivre. — 640. Alliage de Aich. — Résumé.

CUIVRE.

$Cu = 31,75$ ou $396,50$.

Il est hors de doute que ce métal a été connu longtemps avant le fer. Quand on pense que, dans l'antiquité, les instruments de guerre et les outils tranchants étaient en bronze ou en cuivre, et que, d'un autre côté, l'exploitation de ce métal exige beaucoup de connaissances, on est forcé d'admettre que les anciens possédaient de grandes mines de cuivre natif, ou des minerais très-faciles à traiter. Il n'est pas étonnant qu'il ait existé anciennement de grands amas de cuivre natif, car de nos jours encore, on en découvre de considérables. On en a trouvé, par exemple, aux États-Unis sur les rives méridionales du *lac Supérieur;* et M. Rivot en a vu, dans le filon exploité par les compagnies Pittsburg et Boston, et Northamerican, plusieurs masses pesant de 20 à 50 tonnes, et un énorme bloc, dont l'épaisseur dépassait 2 mètres en plusieurs points, la longueur variait de 7 à 9 mètres, et la largeur surpassait 30 mètres.

Le monde entier produit annuellement 30 millions de kilogr. de cuivre; et sur 3,600,000 kilogr. qui sortent annuellement des usines européennes, 2,400,000 appartiennent à l'Angleterre. La France n'en fournit que 100,000 kilogrammes.

Les minerais cuivreux en exploitation sont classés dans leur ordre de richesse, ainsi qu'il suit:

	RENDEMENT.
Tennessee (Amérique).............	18 à 40 p. 100
Chili............................	20 »
Cuba.............................	15 »
Angleterre.......................	8 »

Les minerais de cuivre étant assez variés, les procédés d'exploitation doivent varier aussi. Comme il serait trop long de les décrire tous, on se bornera à parler des réactions chimiques sur lesquelles est fondé le traitement des *pyrites cuivreuses*.

619. [**Traitement des pyrites cuivreuses.** — La pyrite cuivreuse, accompagnée de sa gangue[1], est grillée dans des fours à réverbère, puis elle est fondue dans d'autres fours de même nature, mais d'une construction différant quelque peu de celle des précédents. Le produit de ces deux opérations, qui porte le nom de *matte*, est à son tour soumis successivement à un grillage et à une fonte ; il se transforme ainsi en une nouvelle matte, que l'on appelle matte blanche, pour la distinguer de la précédente, qui a la couleur du bronze. La matte blanche est encore grillée, puis fondue, mais dans le même fourneau. Le produit de cette opération est le *cuivre brut*.

Ainsi, pour céder leur métal, les pyrites cuivreuses doivent être grillées et fondues alternativement, à trois reprises différentes.

Voilà les traits principaux de la marche du traitement.

Examinons les phénomènes chimiques de chacune de ces opérations.

La pyrite cuivreuse est un double sulfure de fer et de cuivre : sa composition varie, mais elle est toujours essentiellement formée de fer, de cuivre et de soufre. Or le fer est plus oxydable que le cuivre, et celui-ci a plus d'affinité pour le soufre que le fer. Celui-ci s'oxydera de préférence lors du grillage, puis l'oxyde de fer passera dans la scorie où il sera retenu par l'acide silicique. La formation de la *matte* est donc le résultat de l'élimination du sulfure de fer qui fait partie de la pyrite.

Ceci explique pourquoi l'on soumet à un nouveau grillage et à une nouvelle fonte la première *matte* (bronzée). C'est évidemment pour lui enlever encore du fer, et isoler de plus en plus

[1] La gangue des pyrites de cuivre est ordinairement siliceuse. Elle est associée quelquefois à de l'argile, à de la baryte sulfatée, ou à de la chaux fluatée.

le sulfure de cuivre. Aussi la seconde *matte* (blanche) contient-elle environ 73 p. 100 de cuivre métallique, tandis que la première en renferme 33 : il est rare que le minerai européen en contienne plus de 8 à 10 p. 100.

La conversion de la matte blanche en cuivre brut est le résultat de certaines réactions pleines d'intérêt. Voici comment on opère : sur la sole d'un four à réverbère, on entasse de la matte avec de la scorie très-cuprifère, ou avec du minerai de cuivre non sulfuré (*cuivre natif, cuivre oxydulé, carbonate, hydrosilicate de cuivre*, etc., etc.) : après environ 4 heures de feu (si l'on a opéré sur 3,000 kilogrammes), la fusion de la matte est complète ; il se manifeste alors un bouillonnement qui dure 8 à 10 heures ; quelque temps après qu'il a cessé, on élève beaucoup la température ; la masse, qui était d'abord pâteuse, se liquéfie, les scories, toujours moins fluides, se trouvant à la surface du bain, sont enlevées avec un râble, tandis que le métal est conduit hors du fourneau et coulé dans des rigoles de sable.

Nous allons expliquer les réactions qui s'accomplissent pendant cette opération.

C'est un véritable grillage que l'on fait subir tout d'abord à la *matte blanche*. Par l'action de l'air, une grande partie du sulfure de cuivre est changée en oxyde, et, après 4 heures, la masse n'est plus qu'un mélange d'oxyde et de sulfure. Entre ces deux composés commence alors une réaction dont le résultat est la mise à nu du métal et la formation d'acide sulfureux qui se dégage. Cela explique le bouillonnement, qui dure 8 à 10 heures, bien que, pendant cette période, la température aille en décroissant.

Voici comment on explique la réaction :

$$\underbrace{Cu^2S}_{\text{Sulfure de cuivre.}} + \underbrace{2CuO}_{\text{Oxyde de cuivre.}} = \underbrace{4Cu}_{\text{Cuivre.}} + \underbrace{SO^2}_{\text{Acide sulfureux.}}$$

Le cuivre que l'on obtient ainsi n'est pas pur. Il renferme encore un peu de soufre, et une partie des métaux étrangers qui se trouvaient accidentellement dans le minerai. Il faut donc le soumettre à un affinage. Ici auront encore lieu des réactions semblables aux précédentes.

Le *cuivre brut* est entassé dans un four à réverbère sans autre réactif que l'air et les matières siliceuses des parois et de la sole.

Le cuivre fond sous l'influence de la chaleur et s'oxyde en

partie sous l'influence de l'air : la portion oxydée réagit sur le sulfure et en même temps sur les métaux étrangers plus oxydables que le cuivre lui-même : de sorte que le plomb, l'antimoine, le fer, etc., s'oxydent tour à tour et passent dans les scories avec une quantité notable d'oxyde de cuivre.

Ainsi affiné, le métal n'a pas encore tous les caractères du cuivre pur : il n'en a pas surtout la malléabilité, parce qu'il renferme du protoxyde. Il est donc nécessaire de le soumettre à une action réductrice. Pour cela on se sert d'un moyen fort ingénieux, qui nous est connu : après avoir écumé le bain métallique, on le recouvre avec du charbon et on le brasse avec une perche de bois vert, qui met en liberté des gaz dont l'action est à la fois chimique et mécanique. En effet, ils ont une faculté réductrice, et déterminent dans le bain un mouvement qui a pour effet d'amener à la surface les impuretés et en même temps le protoxyde de cuivre qui a échappé à leur action. Ce dernier composé, se trouvant tout à coup en contact avec le charbon qui recouvre le bain, se décompose : de sorte qu'il s'opère instantanément une réaction que le charbon seul n'aurait produite que bien longtemps après.

L'affineur estime l'opération terminée lorsqu'une prise d'essai solidifiée, mais encore chaude, s'aplatit sous le marteau sans se gercer.

En résumé, le traitement de la pyrite cuivreuse se partage en deux phases bien distinctes : pendant la première, on élimine le fer (formation des mattes); pendant la seconde, on isole le cuivre en vertu de l'action réciproque de son oxyde et de son sulfure. Les réactifs essentiels sont l'air et la chaleur; la silice des scories n'est qu'un auxiliaire [1].]

[1] MM. Rivot et Phillips sont parvenus par un seul grillage et une seule fonte à obtenir du cuivre assez pur pour pouvoir être immédiatement employé.

Ils font subir aux minerais (sulfurés ou pyriteux) un grillage assez prolongé pour les désulfurer complétement, et oxyder le fer et le cuivre. Ils ajoutent au produit du grillage des fondants calculés, d'après l'analyse du minerai, de manière que les scories supposées exemptes de cuivre, aient à peu près la composition d'un silicate de protoxyde de fer et de chaux, renfermant environ 12 à 15 0/0 de cette dernière base; ils ajoutent de plus une quantité de charbon telle que l'oxygène de l'oxyde de cuivre contenu dans le minerai puisse convertir ce charbon, moitié en acide carbonique, moitié en oxyde de carbone. Le mélange est chargé sur la sole d'un four à réverbère porté déjà à une haute température. Les matières fondent complétement au bout d'un certain temps; le charbon sépare déjà de la masse scorifiée une assez grande quantité de cuivre, et elle arrive à ne plus renfermer que 2 à 3 0/0 de ce métal.

C'est à ce moment que MM. Rivot et Phillips plongent un certain nombre de barres de fer dans la masse fondue : ces barres, enveloppées par la scorie, réduisent lente-

Bien que le commerce offre du cuivre presque exempt de métaux étrangers, néanmoins, lorsqu'on le veut d'une très-grande pureté, il faut le préparer en réduisant l'oxyde au moyen de l'hydrogène.

620. **Propriétés du cuivre.** — Le cuivre prend, sous le brunissoir, une belle couleur rouge. Il est très-malléable et peut être réduit en feuilles très-minces : dans ce cas, il est transparent, et la lumière, qui le traverse, est d'un beau vert.

Après le fer, le cuivre est le métal le plus tenace : un fil ayant un diamètre de 2^{mm} n'est rompu que par un poids de 137 kilogrammes. Sa densité varie entre 8,8 et 8,9. Il fond à la chaleur rouge; à une température encore plus élevée, il répand des vapeurs qui brûlent à l'air avec une flamme verte. Par le refroidissement, il se forme dans sa masse des octaèdres réguliers, que l'on peut mettre à nu par décantation. Cette forme est également celle du cuivre natif et du cuivre précipité par voie électrique.

Le cuivre donne, par le frottement, une odeur désagréable, et devient sapide. L'air sec et froid ne l'altère pas; l'air chaud l'oxyde. On a observé que, quelque élevée que soit la température, ce métal s'oxyde, sans produire d'incandescence; en effet, par le choc il ne produit jamais d'étincelles. Aussi a-t-on utilisé cette propriété dans les fabriques de poudre, en se servant d'ustensiles de cuivre au lieu d'ustensiles de fer.

ment le reste du cuivre oxydé, de sorte que la scorie, après 3 à 4 heures d'action des barres, ne retient plus que 5 à 6 millièmes de métal. A ce moment, et après avoir brassé convenablement, on fait la coulée.

Lorsque le minerai dont on s'est servi est pauvre, le produit n'est jamais suffisamment pur, et il faut l'affiner : lorsqu'il est riche, au contraire, le produit est assez pur pour être immédiatement employé dans les arts : tout au plus, une seule fonte suffit-elle pour l'affiner.

On voit que ce procédé consiste à réduire la majeure partie de l'oxyde du cuivre par le charbon, et à compléter cette réduction par le fer métallique. Ce qui rend ce procédé intéressant, c'est que la réduction se complète par voie fluido-ignée à l'aide du fer, précisément comme s'il s'agissait d'une dissolution d'un sel de cuivre. Ainsi le minerai est un polysulfure de cuivre et de fer, plus de la gangue. Le grillage convertit les sulfures en oxydes; en présence du charbon et des fondants, il se forme un silicate de protoxyde de fer, et le cuivre est réduit, mais il se forme en même temps du silicate de cuivre : ce silicate, liquéfié par la chaleur, est décomposé par le fer métallique, de même qu'un sel de cuivre dissous dans l'eau serait décomposé par un métal plus électro-positif que le cuivre lui-même.

Ce procédé n'est pas applicable aux minerais de cuivre arsenicaux ou antimonifères, car le produit serait très-impur.

Suivant M. Tissier, le *sodium* excelle pour épurer complétement le cuivre. Le bâton vert, selon lui, introduit dans le métal certains principes des cendres, soufre, phosphore, silicium, etc., etc.

Il paraît que $\frac{1}{2}$ kilogramme de sodium suffit pour un quintal de cuivre.

Quand on agite du cuivre en poudre dans une atmosphère d'oxygène avec de l'eau, le gaz *s'ozonise* et donne naissance à de l'eau oxygénée.

L'air humide attaque le cuivre et forme ce que l'on appelle le *vert-de-gris*. Comme cette substance est un carbonate de cuivre hydraté, elle provient évidemment de l'action simultanée de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'eau.

Il est heureux que le vert-de-gris joue le rôle de vernis relativement à la masse dont il recouvre la surface, sans cela nous n'aurions pas une seule ancienne statue en cuivre. Cette espèce de vernis naturel est ce que l'on appelle *patine* en terme d'art.

Les acides attaquent le cuivre aux dépens de l'oxygène qui leur est propre. L'acide sulfurique concentré et chaud, mis en contact avec ce métal, dégage de l'acide sulfureux; l'acide azotique dégage du bioxyde d'azote. Dans le premier cas, il se forme du sulfate de cuivre; dans le second, de l'azotate.

Sous l'influence des acides, même les plus faibles, le cuivre absorbe l'oxygène de l'air avec une grande rapidité. Il suffit d'en humecter des copeaux avec de l'eau acidulée, pour que, après quelques instants, on y trouve un sel qu'on peut enlever par le lavage. Les alcalis, et principalement l'ammoniaque, en déterminent aisément l'oxydation sous l'influence de l'air. La teinte bleue que prend l'ammoniaque lorsqu'on l'agite avec de la limaille de cuivre dans un flacon renfermant de l'air en est une preuve évidente; mais il est bon d'observer qu'en même temps il se forme du nitrite d'ammoniaque (PÉLIGOT) en vertu de l'*ozonisation* de l'oxygène déterminée par le métal.

Cela montre combien il est dangereux de négliger les soins de propreté qu'on doit aux ustensiles de cuivre destinés aux usages culinaires.

On a prétendu pendant longtemps que les ouvriers tourneurs en cuivre étaient exposés à une maladie désignée sous le nom de *colique de cuivre*, et dont on attribuait l'origine à l'inhalation de ce métal. D'après les observations de M. Pietra-Santa, cette maladie n'existe pas, et les légers accidents auxquels sont exposés les ouvriers qui respirent de la poussière de cuivre ne constituent pas une maladie professionnelle. Les moindres soins, la propreté surtout, suffisent pour les combattre.

OXYDES DU CUIVRE.

Le cuivre, en se combinant avec l'oxygène, donne naissance à quatre oxydes différents :

1° Le protoxyde	=	Cu^2O
2° Le bioxyde	=	Cu O
3° Le peroxyde	=	$Cu\ O^2$
4° L'acide cuivrique	=	? ?

Nous ne nous occuperons que des deux premiers.

PROTOXYDE DE CUIVRE.

$Cu^2O = 71,50$ ou 893.

621. **Propriétés et préparation du protoxyde de cuivre.** — Le *protoxyde de cuivre* existe dans la nature, tantôt sous forme de masses compactes, tantôt sous celle de cristaux rouges octaédriques réguliers. Préparé artificiellement, il a l'aspect d'une poudre cristalline d'un rouge foncé. Il est composé :

de Cuivre	88,81
d'Oxygène	11,19
	100,00

Chauffé au blanc, à l'abri de l'air, il fond sans s'altérer ; chauffé à l'air, il noircit, parce qu'il se convertit en bioxyde.

La manière dont il se comporte avec les acides varie selon la concentration des acides eux-mêmes.

L'acide azotique concentré lui cède une partie de son oxygène, le fait passer à l'état de bioxyde, et donne naissance à de l'azotate de cuivre ordinaire.

L'acide sulfurique étendu, l'acide acétique et en général tous les acides qui ne sont pas très-faibles, le décomposent en bioxyde de cuivre, qui forme un sel en saturant l'acide, et en cuivre métallique.

L'ammoniaque le dissout sans se colorer, mais la dissolution bleuit rapidement dès qu'elle est exposée à l'air, car dans ce cas le protoxyde passe à l'état de bioxyde en même temps qu'il se forme du nitrite d'ammoniaque.

La formation de ce sel dans ces circonstances, peut être dé-

montrée dans un cours de la manière suivante. Dans un petit matras rempli d'oxygène on place quelques grammes de protoxyde de cuivre qu'on arrose avec de l'ammoniaque caustique ; dans le col du matras on dispose une bande de papier amylo-ioduré (36) partiellement humecté. Si au bout de 8 à 10 minutes on trempe dans l'acide sulfurique étendu la partie mouillée du papier, elle bleuira. Cette coloration est le résultat de l'action de l'acide nitreux sur l'iodure de potassium en présence d'amidon. On ne peut pas attribuer la réaction à l'ozone libre, car cette substance aurait bleui immédiatement le papier amylo-ioduré sans le concours de l'acide sulfurique.

D'ailleurs, lorsqu'on agite longtemps en présence de l'air un mélange de protoxyde de cuivre et d'ammoniaque, on obtient une liqueur très-bleue qui, chauffée avec de la potasse jusqu'à complète élimination d'ammoniaque, et séchée, donnera les réactions suivantes :

1° Mélangée avec du charbon en poudre et chauffée, elle fait explosion.

2° Arrosée avec de l'acide sulfurique, elle dégage des vapeurs rutilantes d'hyponitride.

3° Sa dissolution aqueuse, étant acidulée par l'acide sulfurique, décolore l'indigo, le permanganate de potasse, bleuit la dissolution d'amidon ioduré, et brunit le sulfate de fer.

(Schoenbein.)

On ne peut pas avoir de meilleures preuves de la présence de l'acide nitreux, substance qui provient de la combustion d'ammoniaque effectuée par l'oxygène rendu actif (ozone) par l'oxyde de cuivre.

On prépare le protoxyde de cuivre par une foule de procédés. On ne parlera que de deux : l'un donne le protoxyde employé dans les arts, l'autre celui destiné à figurer dans les collections.

Si l'on calcine à une chaleur blanche un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre, 28 parties de carbonate de soude sec et 25 parties de limaille de cuivre, on obtient une masse frittée qui, soumise à de longs lavages, laisse un résidu pulvérulent rouge : ce résidu est le *protoxyde de cuivre des arts*. (Malaguti.)

En chauffant une dissolution d'acétate de cuivre à laquelle on aurait ajouté du glucose, on voit se former un dépôt cristallin rouge sombre ; c'est le *protoxyde de cuivre des collections*.

Dans la fabrication du verre coloré, le protoxyde de cuivre sert principalement à teindre le verre en rouge. La grande facilité

avec laquelle il se suroxyde s'oppose à ce qu'on l'emploie comme couleur d'application; et lorsqu'on l'introduit dans la masse du verre, il doit être accompagné d'un peu d'étain ou de fer : ces métaux attirent à eux l'oxygène, et de cette manière le protoxyde conserve son état normal d'oxydation.

BIOXYDE DE CUIVRE.

$CuO = 39{,}75$ ou $496{,}50$.

622. **Préparation et caractères du bioxyde de cuivre.** — Le *bioxyde de cuivre* est le plus stable de tous les oxydes auxquels ce métal donne naissance. On le prépare sous la forme d'une poudre noire et anhydre en calcinant de l'azotate de cuivre. On l'aura à l'état d'hydrate et avec une coloration d'un bleu gris, en précipitant, au moyen de la potasse, une de ses dissolutions salines. Une légère ébullition suffit pour le déshydrater et pour le rendre noir.

Ces deux procédés donnent un oxyde très-hygroscopique à cause de sa grande division, et les chimistes ont souvent besoin d'oxyde de cuivre, qui ne présente pas cet inconvénient. Pour s'en procurer, on fait agir du zinc métallique sur une dissolution de sulfate de cuivre, et le précipité qui en résulte est lavé avec de l'acide sulfurique étendu et chaud. On le sèche, et on le chauffe dans un creuset jusqu'à ce qu'il s'embrase, et passe à l'état d'oxyde anhydre non hygroscopique. (Piria.)

Le bioxyde de cuivre renferme :

Cuivre métallique........	79,88
Oxygène................	20,12
	100,00

Il est la base des sels ordinaires de cuivre. Chauffé à une très-haute température, il perd un peu de son oxygène; à l'état d'hydrate, et en présence de l'air, il se dissout très-facilement dans l'ammoniaque et donne à la liqueur une belle teinte bleue légèrement pourprée (*eau céleste des pharmaciens*). A l'abri de l'air, le bioxyde de cuivre ne colore pas l'ammoniaque, pourvu que dans le liquide il n'y ait pas d'hydrochlorate d'ammoniaque, ce qui prouve que le bioxyde de cuivre ne se dissout qu'à l'état de sel double. Dans les circonstances ordinaires, le bioxyde de cuivre ne se dissout dans l'ammoniaque qu'à la faveur du nitrite de cette base.

Cet oxyde est réduit très-aisément par les matières hydrogénées et carbonées. Il est employé principalement aux analyses élémentaires des substances organiques, auxquelles il cède son oxygène, pour convertir leur carbone en acide carbonique et leur hydrogène en eau. Il sert aussi à colorer en vert les fondants et les verres.

SULFURES DE CUIVRE

On ne connait pas autant de sulfures que d'oxydes de cuivre : du moins ne peut-on préparer artificiellement que les deux sulfures qui correspondent aux deux oxydes précédents.

PROTOSULFURE DE CUIVRE.

$Cu^2S = 79,50$ ou 993.

623. **État naturel, préparation et propriétés du protosulfure de cuivre.** — On rencontre dans la nature le *protosulfure de cuivre* sous forme de beaux cristaux appartenant au système régulier; ils sont d'un gris noir et doués d'un faible éclat métallique ; leur poussière est noire ; ils se laissent couper au couteau et fondent à la flamme d'une bougie : leur densité est environ 5,0.

On trouve dans ce composé :

Cuivre..................	79,88
Soufre..................	20,12
	100,00

On l'obtient artificiellement en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et 8 parties de tournure de cuivre. On lui fait subir, le plus souvent, une seconde fusion après l'avoir broyé et mêlé avec une nouvelle portion de soufre.

Il est inaltérable par la chaleur ; par le grillage, il passe à l'état de sulfate de cuivre. Il n'est pas décomposé par l'hydrogène, le carbone l'attaque très-peu, et il résiste à l'acide chlorhydrique.

Quand on chauffe un mélange formé d'un équivalent de protosulfure et d'un équivalent de sulfate, il se dégage de l'acide sulfureux et il reste du cuivre métallique.

$$Cu^2S + CuO,SO^3 = 2SO^2 + 3Cu.$$

Lorsqu'on introduit un équivalent de protosulfure de cuivre dans une dissolution ammoniacale de deux équivalents de chlorure d'argent et qu'on agite le mélange, il y a une décomposition immédiate : tout le cuivre passe à l'état de bichlorure, la moitié de l'argent devient sulfure, l'autre moitié se dépose sous la forme de métal. (MALAGUTI ET DUROCHER.)

$$Cu^2S + 2AgCl = Ag + AgS + 2CuCl.$$

Cette réaction est remarquable par la promptitude avec laquelle elle s'effectue.

On trouve le plus souvent le protosulfure de cuivre associé au sulfure de fer. Le sulfure double porte le nom de *pyrite cuivreuse*, de *cuivre pyriteux* et de *cuivre panaché*; c'est le minerai le plus employé en Europe pour l'extraction du cuivre métallique.

BISULFURE DE CUIVRE.

$CuS = 47,75$ ou $596,5$.

623 *bis*. **Préparation du bisulfure de cuivre artificiel.** — Le *bisulfure de cuivre* n'a jamais été rencontré dans la nature, du moins à l'état isolé, comme on trouve le protosulfure. D'après M. Phillips et M. Dufrenoy, il serait associé à de la pyrite de fer, dans la pyrite cuivreuse; mais tel n'est pas l'avis des autres minéralogistes.

On prépare le bisulfure par voie humide, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré au travers de la dissolution d'un sel de cuivre. Le dépôt noir de bisulfure de cuivre qui se forme dans le liquide est très-altérable et passe aisément à l'état de sulfate de cuivre. Chauffé à une température élevée, il perd la moitié de son soufre et devient protosulfure; il éprouve la même réduction sous l'influence de l'hydrogène.

Il renferme :

Cuivre..................	66,50
Soufre..................	33,50
	100,00

Il n'a été fait mention de ces deux sulfures que parce qu'ils se rattachent à l'extraction du cuivre métallique; autrement leur

importance, comme produits chimiques, est si minime qu'il n'y a pas lieu d'insister davantage sur ces corps.

CHLORURES DE CUIVRE

PROTOCHLORURE DE CUIVRE.

$Cu^2Cl = 99$ ou 1236,75.

624. Préparation et propriétés du protochlorure de cuivre. — Le *protochlorure de cuivre* peut être préparé en calcinant le bichlorure (CuCl), qui perdra la moitié de son chlore; ou bien en le faisant bouillir avec du cuivre. Mais le procédé le plus prompt et le plus commode consiste à dissoudre le protoxyde de cuivre dans l'acide hydrochlorique bouillant. Par le refroidissement, il se dépose une quantité de petits tétraèdres incolores de protochlorure.

Ce composé est presque insoluble dans l'eau ; l'air le verdit et le change en oxychlorure. Il se dissout dans l'ammoniaque sans la colorer; mais la dissolution bleuira presque instantanément au contact de l'air; propriété qui fait de cette liqueur un réactif très-sensible pour découvrir la présence de l'oxygène.

Il est composé :

de Cuivre	64,15
de Chlore	35,85
	100,00

M. Doyère s'est servi de la dissolution ammoniacale de protochlorure de cuivre, avec un plein succès, dans l'analyse de l'air. Il a aussi trouvé, en commun avec M. F. Leblanc, que cette dissolution absorbe le gaz oxyde de carbone avec presque autant de rapidité que l'oxygène. Rien ne sera donc plus facile désormais que de séparer directement l'oxyde de carbone qui fait partie d'un mélange gazeux, pourvu qu'il ne s'y trouve pas de gaz oléfiant et certains autres carbures d'hydrogène qui sont également absorbables par le protochlorure de cuivre.

Le protochlorure de cuivre fond environ à 400°, et se volatilise à la chaleur rouge. Il peut être considéré comme un bon *réducteur*. Il fait passer le chlorure d'argent à l'état de sous-chlorure, et réduit complétement le sulfure de ce même métal.

BICHLORURE DE CUIVRE.

$CuCl = 67,25$ ou $840,25$.

625. **Préparation et propriétés du bichlorure de cuivre.** — Le *bichlorure de cuivre* est le produit de l'action directe du chlore sur le cuivre métallique. On peut l'obtenir à l'état d'hydrate ($CuCl + 2aq$), sous la forme de longues aiguilles bleu verdâtre, en concentrant, par évaporation, la dissolution aqueuse du chlorure anhydre, et en la laissant refroidir.

Le moyen le plus facile pour obtenir le bichlorure de cuivre consiste à traiter le bioxyde de ce métal par de l'acide chlorhydrique. On chasse l'excès d'acide par évaporation, on reprend par l'eau, et l'on fait cristalliser.

Ce chlorure est soluble dans l'alcool; sa dissolution brûle avec une belle flamme verte. Comme il n'est l'objet d'aucune application importante, et qu'il ne figure pas parmi les réactifs les plus employés, nous ne nous y arrêterons pas davantage.

Il renferme :

Cuivre..................	47,22
Chlore..................	52,78
	100,00

SELS DE CUIVRE

SULFATE DE CUIVRE.

$CuO,SO^3 + 5aq = 124,75$ ou 1559.

626. **Préparation et propriétés du sulfate de cuivre.** — Lorsqu'on grille au contact de l'air les sulfures des cinq premières sections, presque tous absorbent l'oxygène et passent à l'état de sulfates. Il en est de même du sulfure de cuivre.

Nous avons vu ailleurs que la tournure de cuivre exposée à l'air, après avoir été humectée avec de l'acide sulfurique, se recouvrait de sulfate de cuivre. Enfin, ce métal traité à chaud par l'acide sulfurique donne naissance à ce même sel.

Voilà trois procédés également propres à la préparation du *sulfate de cuivre*. Les deux premiers sont de préférence affectés à l'industrie, le dernier est réservé aux laboratoires, parce qu'il donne un produit presque pur.

Le sulfate de cuivre, que l'on appelle communément *vitriol bleu*, *couperose bleue*, cristallise en parallélipipèdes obliques bleus; sa saveur est métallique, styptique et désagréable.

Il est composé :

de Bioxyde de cuivre.....	31,87
d'Acide sulfurique.......	32,06
d'Eau..................	36,07
	100,00

Le sulfate de cuivre est insoluble dans l'alcool, soluble dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante; chauffé à 100°, il perd les $\frac{4}{5}$ de son eau et verdit; à 243°, il perd le dernier cinquième et devient blanc. La difficulté d'obtenir sa déshydratation complète est un point de plus pour établir son analogie avec le cuivre et les autres métaux du groupe magnésien; en effet, les sulfates de magnésie, de fer, de zinc, de cobalt, de nickel et de manganèse, renferment 5 ou 7 équivalents d'eau qu'ils abandonnent assez facilement, sauf le dernier équivalent. Tous ces sulfates sont isomorphes, lorsqu'ils contiennent la même quantité d'eau; ils ont une grande tendance à former des sels doubles avec les sulfates alcalins, et à se combiner entre eux en toute proportion.

Le sulfate de cuivre chauffé à la chaleur blanche se décompose en oxygène, acide sulfureux et bioxyde de cuivre. Quand on verse dans sa dissolution aqueuse une quantité de potasse insuffisante pour déplacer complétement tout l'oxyde, il se forme un sulfate tribasique insoluble, de couleur verte. Si, après avoir ajouté à la dissolution concentrée un léger excès d'ammoniaque, on y verse de l'alcool, on donne lieu à la formation d'une bouillie cristalline d'un beau bleu : c'est le *sulfate de cuivre ammoniacal* des pharmaciens; sa formule est

$$CuO,SO^3 + 3AzH^3 + HO.$$

Le sulfate de cuivre du commerce contient presque toujours du sulfate de fer, puisqu'il est tiré généralement des pyrites cuivreuses grillées; celui qui est préparé par les essayeurs des matières d'or et d'argent est presque pur.

Quelquefois le sulfate de cuivre ferrugineux est recherché par les teinturiers. Le *vitriol d'Amonde* n'est qu'un sulfate double

de cuivre et de fer, qui est destiné spécialement à produire certaines couleurs.

On purifie le vitriol bleu du commerce, en introduisant dans sa dissolution une certaine quantité d'acide azotique, et en évaporant le mélange jusqu'à siccité ; de cette manière la plus grande partie du fer passe à l'état de sous-sulfate de peroxyde insoluble. En reprenant par l'eau le produit de la dessiccation, on dissout seulement le sulfate de cuivre, qui ne renferme plus que des traces de peroxyde de fer, dont on le débarrasse en le faisant bouillir avec un peu de bioxyde de cuivre hydraté. Ce dernier oxyde étant une base plus puissante que le peroxyde de fer, élimine celui-ci et rend au sulfate toute sa pureté.

Les applications de ce sel sont très-variées ; on l'emploie dans la médecine pour cautériser et comme un vomitif instantané ; dans l'agriculture, pour chauler les blés ; dans la teinture, pour teindre la laine et la soie en noir, en lilas, en violet ; il sert encore à azurer le papier, et pour préparer les cendres bleues, ainsi que deux couleurs très-recherchées en peinture, le *vert de Schéele* et le *vert de Schweinfurt.*

VERT DE SCHÉELE ET VERT DE SCHWEINFURT.

627. **Préparation et caractères du vert de Schéele et du vert de Schweinfurt.** — Le *vert de Schéele* $[(CuO)^2,AsO^3]$ est un arsénite de cuivre; on le prépare en versant une dissolution d'arsénite de potasse dans une autre dissolution bouillante de sulfate de cuivre.

Voici les proportions qui donnent les plus beaux produits :

Pour préparer l'arsénite alcalin	Carbonate de potasse	3
	Acide arsénieux	1
	Eau	14
Pour préparer la dissolution de sulfate de cuivre.	Sulfate de cuivre	3
	Eau	40

Le *vert de Schweinfurt* $[(CuO,C^4H^3O^3),(CuO)^2,AsO^3]$ est une combinaison d'acétate et d'arsénite de cuivre, qui résulte de l'action de l'acide arsénieux sur l'acétate basique de cuivre.

Il existe une affection professionnelle propre aux ouvriers qui travaillent les papiers peints avec le *vert de Schweinfurt.* Elle est caractérisée par la manifestation de vésicules, pustules et ulcérations sur les parties exposées au contact immédiat de la matière colorante. Ces accidents ne présentent aucune gravité, et

on les combat par des lotions d'eau salée sur les parties malades que l'on saupoudre immédiatement de calomel à la vapeur. La fréquence des accidents est en rapport direct avec le défaut de propreté et la négligence des ouvriers. (Pietra-Santa.)

CARBONATES DE CUIVRE

CARBONATE BIBASIQUE DE CUIVRE.

$(CuO)^2,CO^2 + aq = 110,50$ ou $1380,50$.

628. **Préparation du carbonate bibasique de cuivre.** — Lorsqu'on verse une dissolution de carbonate alcalin sur une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient une poudre volumineuse bleuâtre, que la chaleur verdit et resserre. Ce carbonate est bibasique : il est employé par les peintres sous le nom de *vert minéral*. La composition centésimale de cette substance est la même que celle de la *malachite*, que les minéralogistes considèrent comme une association de carbonate neutre de cuivre et d'oxyde hydraté ($CuO,CO^2 + CuO,HO$). Il abonde en Sibérie où on l'exploite comme minerai de cuivre. Les blocs compactes et d'un fort volume sont réservés pour les ornements et pour les objets de luxe.

629. **Bleu de montagne.** — Par le nom de *bleu de montagne* on désigne un carbonate tribasique hydraté que l'on rencontre dans la nature en beaux cristaux bleus. Cette substance, réduite en poudre, est appelée *cendre bleue naturelle* et sert aux fabricants de papiers peints. Quoique sa nuance soit agréable, elle est généralement remplacée par une autre couleur, dite *cendre bleue artificielle* [1].

630. **Vert-de-gris du bronze.** — Le *vert-de-gris* qui se forme sur les objets de bronze et de cuivre est encore un carbonate basique. Il ne faut pas le confondre avec le *vert-de-gris du commerce* qui est un sous-acétate.

Le vert-de-gris est la cause de la plupart des empoisonne-

[1] On prépare la *cendre bleue artificielle* en précipitant une dissolution d'azotate ou de chlorure de cuivre par de la chaux pure, et en triturant le dépôt presque sec avec de la chaux.

Cette belle couleur, malheureusement peu durable, est un mélange de chaux et d'oxyde de cuivre hydraté.

En Angleterre on fabrique, par un procédé secret, une variété de *cendre bleue*, remarquable par sa stabilité, et dont la composition est la même que celle du *bleu de montagne*.

ments par le cuivre. Le remède le plus prompt dans un pareil malheur, c'est du blanc d'œuf battu dans l'eau que l'on fait avaler au malade.

Le carbonate de cuivre artificiel se dissout dans l'ammoniaque même à l'abri de l'air; mais dans ce cas la dissolution bleue ne renferme pas de nitrites : vient-on à l'agiter avec de l'air, bientôt elle en contiendra.

Le carbonate de cuivre rend donc l'oxygène actif, ainsi que le font le métal lui-même et ses oxydes (620 à 622).

631. **Caractères distinctifs des sels de cuivre.** — On connaît très-peu de *sels à base de protoxyde du cuivre:* cela est dû à leur instabilité. Leurs dissolutions sont précipitées en jaune par les alcalis. Le précipité est du protoxyde hydraté. L'ammoniaque produit le même effet, mais le précipité se dissout dans un excès de réactif, et la dissolution, par elle-même incolore, bleuit rapidement par l'action de l'air.

Les *sels à base de bioxyde de cuivre* sont tous colorés. Leur meilleur réactif est la dissolution de *prussiate jaune de potasse* (cyanoferrure de potassium). Une seule goutte de cette dissolution détermine dans les liqueurs cuivriques un précipité de *cyanoferrure de cuivre* couleur marron tout à fait caractéristique. La puissance de ce réactif est assez grande pour déceler $\frac{1}{78000}$ de cuivre.

L'ammoniaque en excès donne lieu à nne réaction très-tranchée : la liqueur prend une couleur bleue intense; mais cette réaction isolée serait insuffisante, parce qu'elle est commune aux sels de nickel.

De tous les réactifs, le plus sensible est peut-être le fer. Une aiguille plongée dans une liqueur acide qui ne contiendrait que $\frac{1}{150000}$ de cuivre, se recouvre, au bout de 24 heures, d'une pellicule de cuivre, reconnaissable à sa couleur rouge.

ALLIAGES DU CUIVRE

Le cuivre fait partie des alliages les plus importants. Avec le zinc, il constitue le *laiton;* avec l'étain, le *bronze.* Si l'on ajoute à ces deux alliages types des quantités variables de plomb, et si l'on fait varier les proportions de leurs éléments, il en résulte une multitude d'autres alliages caractérisés par des propriétés particulières.

632. **Laiton.** — Les deux métaux dont se compose le laiton étant de couleurs différentes, on doit supposer que celui qui domine lui donne la nuance. De cette opinion on pourrait induire que les alliages ne sont pas des combinaisons définies ; et il est bien reconnu néanmoins qu'un alliage composé d'équivalents égaux de zinc et de cuivre est beaucoup plus rouge que le *tombac*[1], alliage où le cuivre domine.

La densité du laiton varie entre 8,2 et 8,9. Le défaut de cet alliage est d'empâter les outils ; défaut que l'on corrige par une addition de plomb ou d'étain. Quand il est pur, le laiton convient à la fabrication du fil et des épingles, et supporte très-bien le laminage et le choc du marteau. Il se prête facilement aux travaux du tour, lorsque dans sa composition il entre de l'étain ou du plomb. On peut le scier et le forer également quand il a une certaine consistance.

Le tableau ci-dessous donne la composition des différents laitons et indique leurs divers usages.

	POUR FILS.	POUR MARTEAU.	POUR TOURNEURS.	STATUAIRE.
Cuivre.......	64	70	65	91,22
Zinc.......	36	30	33	5,57
Plomb.......	»	»	1.6	1,43
Étain.......	»	»	0,4	1,78

Les laitons connus sous le nom d'*or de Manheim, ou de Corse, similor, tombac, métal du Prince-Robert, chrysocale, pinchbeck*, renferment tous un peu d'étain, et ne diffèrent entre eux que par les proportions de leurs éléments.

[La fabrication du laiton a pris rang, depuis quelques années, parmi nos industries nationales. La ville de Laigle à elle seule approvisionne d'épingles la France entière. Malheureusement il n'en est pas ainsi de la consommation de 24 ou 25 mille quintaux métriques de laiton que notre pays fait par an.

On fabrique le laiton dans des creusets de terre réfractaire. Huit à dix creusets dans un four ouvert par le haut, reçoivent par cette ouverture, d'abord du zinc en morceaux, ensuite du cuivre en grenaille ; puis on ferme le fourneau, laissant un trou à la partie supérieure pour donner issue aux produits gazeux. Au-dessous des creusets se trouve le foyer dont la voûte est percée de distance en distance pour livrer passage à la flamme qui doit

[1] Le *tombac* est un composé de 12 à 14 parties de zinc et de 88 à 86 de cuivre. Pour un équivalent du premier, il y en a donc plus de 6 du second. Cet alliage est destiné à la fabrication des instruments de physique.

envelopper les creusets, et à tous les produits gazeux qui s'échappent par le trou du sommet. Alors l'alliage fondu est coulé dans des moules en sable ou en granit.]

633. [**Étamage du laiton.** — Le laiton renferme quelquefois des parcelles de fer qui sont la cause des taches de rouille qu'on remarque souvent à sa surface : sous l'action simultanée de l'air humide et des acides, il se recouvre de *vert-de-gris* : enfin, lorsqu'il est frotté, il dégage une odeur désagréable.

Le maniement de certains objets, tels que les épingles, les boutons, etc., fait ressortir ces inconvénients ; c'est pourquoi on a dû recouvrir leur surface d'une légère couche d'étain, opération qui est toujours précédée du décapage des objets. Pour cela on fait bouillir ceux-ci pendant une demi-heure dans de la bière ou de la lie de vin, ou bien encore dans une dissolution de crème de tartre ; ensuite dans une bassine à fond plat on en met une couche que l'on recouvre d'abord d'étain en grenaille, puis de crème de tartre. Après une ébullition d'une heure, l'étamage est accompli.

Bien que l'étain soit électro-positif par rapport au cuivre, toutefois ces deux métaux sont si rapprochés dans l'échelle électrique, que les effets chimiques de leur contact sont peu sensibles. Nous en avons un exemple dans les ustensiles de cuivre étamé. Dès qu'un point de la surface du cuivre est mis à nu, il s'oxyde malgré le contact de l'étain. L'étamage des objets de cuivre doit être plutôt considéré comme une doublure que comme l'association de deux métaux, dont l'un préserve l'autre de l'oxydation par l'influence du contact.

Il en serait autrement, si l'on remplaçait l'étain par le zinc. Les anciens travaux de Davy[1] nous apprennent que dans ce cas le cuivre sera préservé, parce qu'il est très-électro-négatif relativement au zinc.]

634. [**Zincage du laiton.** — Des épingles, des boutons, etc., préalablement décapés par l'acide hydrochlorique et plongés dans

[1] L'amirauté et le commerce d'Angleterre demandèrent à Davy un moyen de préserver le doublage (en cuivre) des navires, de l'action corrosive de l'eau de mer. La réponse ne se fit pas attendre. Il proposa de clouer de distance en distance des lames de zinc sur la doublure. Le conseil fut suivi, bientôt abandonné; car le cuivre était préservé de l'oxydation, mais il devenait le gîte d'une si grande multitude de mollusques, que le mouvement du navire en était gêné.

L'idée de Davy, quoique très-bonne, ne fut pas applicable au cas particulier qui l'avait fait naître; mais elle n'a pas été moins utile à l'industrie. Aujourd'hui bien des chaudières et bien des appareils sont préservés d'une prompte altération, grâce à la découverte du savant anglais.

un bain bouillant de dissolution de sel ammoniac, dans lequel il y aura déjà de la grenaille de zinc, seront recouverts d'une couche brillante de zinc après quelques minutes d'ébullition.

Le zincage et l'étamage pratiqués de cette manière sont le résultat d'une action électro-chimique. Dans l'un et l'autre cas, on a deux métaux qui constituent par leur contact un couple voltaïque : étain et cuivre pour l'un; cuivre et zinc pour l'autre. Dans ces circonstances, le sel dissous se décompose, et son élément électro-négatif se porte sur le métal électro-positif; mais le sel n'est pas du tartrate de potasse, ou du chlorhydrate d'ammoniaque : pour l'étamage, c'est un *tartrate de potasse et d'étain;* pour le zincage, c'est un *hydrochlorate d'ammoniaque et de zinc.* Le tableau suivant expliquera ce phénomène.

PHÉNOMÈNES ÉLECTRO-CHIMIQUES.

DU ZINCAGE.	DE L'ÉTAMAGE.
$\overset{+}{Zn}$, $\overset{-}{ClH^4Az}$ = Chlorhydrate de zinc ammoniacal.	$\overset{+}{Sn}$, $\overset{-}{TK}$ = Tartrate de potasse et d'etain.
×	×
$\overset{+}{Zn}$, $\overset{-}{Cu}$ = Couple métallique.	$\overset{+}{Sn}$, $\overset{-}{Cu}$ = Couple métallique]

635. **Maillechort.** — Parmi les alliages où le cuivre domine, se distingue le *maillechort,* dont on fait principalement des couverts. Sa composition, en général, est de 50 cuivre, de 25 zinc et de 25 nickel. Récemment préparé, il a l'éclat de l'argent, que l'usage lui fait perdre, et que rien ne peut lui redonner. Quant à la salubrité, voici la place qu'on peut lui assigner, comparé à l'argent de deuxième titre, au cuivre et au laiton.

INSALUBRITÉ RELATIVE DE QUELQUES ALLIAGES LES PLUS EMPLOYÉS.

Argent de 2e titre $\binom{2\ Cu}{8\ Ag}$	1
Maillechort	2
Cuivre	14
Laiton	16

636. **Bronze.** — Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain. Il est impossible d'en déterminer les propriétés absolues, car elles se modifient selon les proportions de ses deux éléments. Ainsi en thèse générale sa densité est plus grande que celle des deux métaux qui le composent, il est plus dur que le cuivre, mais on ne peut rien préciser.

Le bronze est plus fusible que le cuivre, et il devient malléable par la trempe, propriété singulière à laquelle nous devons l'avantage de faire nous-mêmes aujourd'hui les cymbales et les tam-tam, et de fabriquer avec plus de facilité les médailles, car on les frappe après les avoir trempées, puis on les recuit pour les durcir.

Lorsque le bronze fondu se refroidit, il se sépare en deux ou en plusieurs alliages de composition et de propriétés différentes. Chauffé graduellement, à mesure qu'il approche de son point de fusion, il présente le phénomène de la liquation, et laisse suinter de l'étain liquide. Fondu à l'air, il s'oxyde, mais l'oxydation ne marchant pas également pour les deux métaux, leurs proportions relatives changent, et l'alliage se modifie.

Ces difficultés se font sentir principalement dans la fabrication de grosses pièces, telles que les canons : ces armes, exposées à de fortes pressions, à des chocs réitérés, et souvent à de hautes températures, perdent nécessairement et peu à peu leurs qualités primitives.

La composition du bronze varie suivant les usages auxquels on le destine. Voici les principales variétés :

	CUIVRE.	ÉTAIN.	
Bronze des canons	90	10	
— des cloches	78	22	
— des cymbales et des tam-tam.	80	20	
— des miroirs de telescope	67	33	
— des médailles	95	5	plus quelques millièmes de zinc.

Depuis nombre d'années, le bronze a remplacé le cuivre dans le doublage des navires, et cette application a fait connaître jusqu'à quel point les propriétés du bronze peuvent être modifiées par une préparation peu soignée de l'alliage. Pourquoi certains doublages s'altèrent-ils promptement, tandis que d'autres résistent longtemps ? M. Bobierre attribue cette différence : 1° à une trop faible quantité d'étain dans l'alliage (2,3 à 2,5 pour 100) ; 2° à l'impureté du cuivre, circonstance qui le rend impropre à une combinaison régulière.

Il paraît que la proportion de l'étain devrait être au moins de 5 à 5 $\frac{1}{2}$ centièmes, et que la présence de l'arsenic, lorsque ces proportions sont observées, ne compromet aucunement la durée du doublage.

D'après les expériences de M. Sarzeaud, lorsque l'étain dépasse

6 pour 100 dans l'alliage, la durée du doublage est assurée, mais on tombe dans l'inconvénient qui rendit inefficace la découverte de Davy, savoir qu'il se recouvre de mollusques qui entravent le sillage du navire.

Le même observateur prétend que l'état de la surface n'est pas sans influence sur l'érosion des doublages. A parité de circonstances, les surfaces rugueuses sont toujours plus attaquées que celles qui sont unies.

Enfin M. Bobierre croit que l'introduction d'une petite proportion de zinc dans les bronzes destinés à la mer améliore ceux-ci en favorisant la répartition de l'élément positif dans la masse métallique.

Les altérations que les pièces de monnaie subissent par l'action de l'air ne sont pas sensibles, car le frottement qu'elles éprouvent dans la circulation entretient leur surface toujours propre. Il n'en est pas de même des médailles : leur oxydation peut compromettre la délicatesse de l'empreinte. Pour obvier à cet inconvénient, on les recouvre d'un vernis qui leur donne d'ailleurs un ton sombre beaucoup plus agréable à l'œil que celui du bronze. Cette opération s'appelle le *bronzage*[1].

637. Alliages cuprostannifères définis de M. Rieffel. — D'après M. Rieffel, il existe pour le moins 7 combinaisons chimiques définies du cuivre avec l'étain que nous donnons ci-dessous; mais la loi qui les régit fait présumer que le nombre en est plus considérable encore. En effet :

		Cu		Sn	
1°	$CuSn^{48}$.... =	1,11	......	98,89	Blanc presque d'étain.
	$CuSn^{24}$.... =	2,19	......	77,81	
	CuSn .... =	34,98	......	65,02	Gris de fer.
2°	$SnCu^{24}$.... =	92,81	......	7,19	Jaune d'or.
	$SnCu^{48}$.... =	96,27	......	3,73	Jaune aurore.
	$SnCu^{72}$.... =	97,48	......	2,52	Rose jaunâtre.
	$SnCu^{96}$ ... =	98,10	......	1,90	Rose proprement dit.

La combinaison SnCu cristallise en grandes lames, fond vers 400°, est dure, sans ténacité, etc.

Le composé $SnCu^{24}$ fond vers le rouge-cerise ordinaire; les

[1] Pour bronzer les médailles et leur donner l'aspect du bronze florentin, on commence par faire bouillir dans une capsule de cuivre, pendant environ $\frac{1}{4}$ d'heure, 8 à 10 litres d'eau dans laquelle on a introduit une pâte homogène formée de 800 grammes de vert-de-gris (sous-acétate de cuivre) et de 475 grammes de sel ammoniac. Le liquide tiré à clair est versé dans une autre capsule de cuivre où se trouvent les médailles disposées de telle sorte qu'elles ne doivent pas se toucher. Une ébullition d'un quart d'heure suffit pour achever l'opération.

autres du même groupe ont leurs points de fusion de plus en plus rapprochés de celui du cuivre. Tous sont plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide, et sont également plus tenaces et plus durs que le cuivre; la malléabilité suit l'ordre inverse de la dureté, et paraît plus grande dans $SnCu^{96}$ que dans le cuivre même.

$CuSn^{24}$ et $CuSn^{48}$ cristallisent tous deux en aiguilles rayonnant dans tous les sens à partir d'un grand nombre de centres divers.

Les alliages d'étain et de cuivre des arts sont des mélanges d'alliages définis compris entre SnCu et $SnCu^{24}$.

638. **Acier de cuivre, ou siliciure de cuivre.** — On obtient un alliage très-dur, cassant et blanc comme le bismuth, contenant 12 p. 100 de silicium, lorsqu'on fond ensemble 3 parties de fluosilicate de potasse, une partie de sodium et une partie de cuivre en tournures à une température telle que le bain métallique se trouve recouvert d'une scorie très-liquide.

L'alliage de cuivre contenant 4,8 pour 100 de silicium, possède une belle couleur de bronze clair; il est dur, se comporte sous la lime, sous la scie et au tour exactement comme le fer, tandis que le bronze ordinaire graisse les outils. Sa ductilité est parfaite, et les fils ont une ténacité au moins égale à celle du fer.

(Deville et Caron.)

639. **Alliages d'aluminium et de cuivre.** — Un vingtième d'aluminium communique au cuivre l'éclat et la belle couleur de l'or, en même temps qu'une dureté suffisante pour rayer l'alliage d'or employé dans les monnaies, et cela sans nuire aucunement à sa malléabilité.

Un dixième d'aluminium produit avec le cuivre un alliage couleur d'or pâle très-dur et assez malléable; de plus il est susceptible de prendre, par le poli, un éclat comparable à celui de l'acier. (Tissier.)

10 parties d'aluminium et 90 parties de cuivre possèdent une dureté supérieure à celle du bronze ordinaire; cet alliage se travaille à chaud plus facilement que le meilleur fer doux.

(Debray.)

640. **Alliage de Aich.** — A l'état de fusion homogène cet alliage doit contenir :

Cuivre	60,0
Zinc	38,2
Fer	1,8
	100,0

Il peut être travaillé à froid comme à chaud; il se forge sans perdre de cohésion; il entre en fusion avec tant de facilité qu'il peut être soumis ensuite aux diverses opérations de martelage, de laminage et de repoussage. Son prix de revient est moindre que celui du laiton et de beaucoup inférieur à celui du cuivre rouge, métaux qu'il remplace avec avantage dans ce sens qu'il présente plus de ténacité et qu'il s'oxyde moins qu'eux.

RÉSUMÉ.

619. On extrait le *cuivre* (Cu) des pyrites cuivreuses en exposant celles-ci, à plusieurs reprises, au grillage et à la fusion. Le fer qui accompagne les pyrites s'élimine à l'état d'oxyde en entrant dans les scories, et le sulfure de cuivre (matte) s'isole de plus en plus par un grillage particulier dans un four à réverbère en présence de minerais de cuivre non sulfurés; le sulfure de cuivre s'oxyde en partie, et une réaction a lieu ensuite, qui met à nu le métal et fait dégager le soufre et l'oxygène à l'état d'acide sulfureux.

620. Le cuivre est très-malléable : après le fer, c'est le métal le plus tenace; il cristallise en octaèdres réguliers; l'air chaud l'oxyde, et l'air humide le fait passer à l'état de *vert-de-gris* ou sous-carbonate de cuivre. Les acides l'attaquent facilement, et leur présence sollicite l'action oxydante de l'air.

621. On prépare le *protoxyde de cuivre* (Cu^2O) en chauffant une dissolution d'acétate de cuivre à laquelle on aura ajouté du glucose. Il est rouge foncé et cristallin, fusible et oxydable à l'air sous l'action de la chaleur. Les acides le décomposent en cuivre métallique et en bioxyde de cuivre.

622. On obtient ordinairement le *bioxyde de cuivre* (CuO) en calcinant de l'azotate de cuivre. Il est noir et facilement réductible : à l'état d'hydrate, ou préparé par voie humide, il est soluble dans l'ammoniaque à laquelle il communique une belle couleur bleue.

623. Le *protosulfure de cuivre* (Cu^2S) se forme toutes les fois qu'on calcine trois parties de soufre et huit parties de cuivre. La chaleur ne le décompose pas : par le grillage, il passe à l'état de sulfate de cuivre.

623 *bis*. Quand les dissolutions cuivriques sont traversées par de l'hydrogène sulfuré, il se forme toujours du *bisulfure de cuivre* (CuS), qui passe aisément, par l'action de l'air, à l'état de sulfate. Par la chaleur, le bisulfure passe à l'état de protosulfure.

624. Une dissolution bouillante de protoxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique laisse déposer, en se refroidissant, des tétraèdres incolores de *protochlorure de cuivre* (Cu^2Cl). Ce composé verdit à l'air et devient oxychlorure. L'ammoniaque le dissout sans se colorer; mais, en présence de l'air, la dissolution bleuit instantanément. La dissolution ammoniacale incolore absorbe l'oxyde de carbone avec avidité.

625. On obtient le *bichlorure de cuivre* (CuCl) en dissolvant le bioxyde

de ce métal dans l'acide chlorhydrique : il est soluble dans l'alcool, et la dissolution brûle avec flamme verte.

626. Par le grillage modéré des pyrites cuivreuses on obtient le *sulfate de cuivre* ($CuO,SO^3 + 5aq$). C'est un sel bleu, hydraté, qui à 243° devient anhydre et incolore ; il est isomorphe avec les sulfates du groupe magnésien, lorsqu'ils renferment 5 éq. d'eau. La chaleur le décompose. Le sulfate de cuivre du commerce contient du sulfate de fer.

627. Le *vert de Schéele* est un *arsénite de cuivre* [$(CuO)^2AsO^3$], et le *vert de Schweinfurt* [$(CuO,C^4H^3O^3),(CuO)^2,AsO^3$] est une combinaison d'acétate et d'arsénite de cuivre. Ces deux sels servent dans la peinture.

628. On prépare le *carbonate bibasique de cuivre* [$(CuO)^2,CO^2 + aq$] ou le *vert minéral des peintres*, en versant une dissolution de sulfate de cuivre dans une autre dissolution d'un carbonate alcalin.

629-630. Le *bleu de montagne* ou *cendres bleues naturelles* est un carbonate tribasique de cuivre, et le *vert-de-gris du bronze* est encore un carbonate de cuivre.

631. Les *sels à base de protoxyde de cuivre* sont précipités en jaune par les alcalis.

Les meilleurs réactifs de *sels de bioxyde de cuivre* sont le prussiate jaune de potasse, l'ammoniaque en excès et le fer.

632. Le *laiton* est composé de zinc et d'étain dans des proportions qui varient selon les usages auxquels on destine l'alliage.

633-634. Pour empêcher que certains objets de laiton ne se couvrent de vert-de-gris, ou qu'ils ne se rouillent par taches, à cause du fer qu'ils pourraient contenir, on les recouvre d'une couche très-mince de zinc ou d'étain, comme par exemple les épingles.

635. Le *maillechort* est généralement composé de 50 parties de cuivre, de 25 de zinc et de 25 de nickel.

636. Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain que la trempe rend malléable. Selon les usages auxquels on le destine, il contient des proportions d'étain qui peuvent varier depuis 3 jusqu'à 33 0/0.

637. Il existe au moins sept alliages définis de cuivre et d'étain, qui sont plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide, plus tenaces et plus durs que le cuivre.

638. L'*acier* dit *de cuivre* est un *siliciure de cuivre*. Celui qui renferme 4,8 0/0 de silicium est d'une belle couleur de bronze clair, ne graisse point la lime, et il a la ductilité et la ténacité du fer.

639. L'*aluminium* et le *cuivre* forment des alliages couleur d'or susceptibles d'un beau poli, et doués d'une grande dureté quoique malléables.

640. *Alliage d'Aich.* L'alliage de Aich est composé de 60 p. de cuivre, 38,2 p. de zinc, et 1,8 p. de fer. Cet alliage présente de grands avantages sur le laiton et le cuivre rouge et son prix est de beaucoup le moins élevé.

XLIV[e] LEÇON

PLOMB

SOMMAIRE. — 641. Traitement des *minerais de plomb* : (*a*) par le *charbon*; (*b*) par le *fer*; (*c*) par *réaction*. — 642. Propriétés du *plomb*. — 643. Préparation et propriétés du *protoxyde de plomb*. — 644. *Acide plombique*; sa préparation et ses propriétés. — 645. *Minium*; ses usages, sa fabrication et sa constitution chimique. — 645 *bis*. Action destructive du minium sur les carènes des navires en fer. — 646. Caractères du *sulfure de plomb*; sa préparation. — 647. Préparation et propriétés du *chlorure de plomb*. — 648. *Sulfate de plomb*; sa préparation et ses caractères. — 649. Préparation et propriétés de l'*azotate de plomb*. — 650. État naturel et propriétés du *carbonate de plomb*. — 651. Falsifications de la *céruse*. — 652. Préparation de la céruse. — 653. État naturel, préparation, caractères et usages du *chromate de plomb*. — 654. Caractères distinctifs des *sels de plomb*. — 655. Composition des principaux *alliages de plomb*. — 656. *Plomb de chasse*. — 657. *Tôle plombée* — RÉSUMÉ.

PLOMB.

Pb = 103,50 ou 1293,50.

641. [**Traitement des minerais de plomb.** — Bien que les minerais de plomb soient nombreux, deux seuls suffisent à la production annuelle du métal : production qui, pour l'Europe, s'élève à environ 853,000 quintaux métriques[1]. L'un de ces deux minerais est la *galène*, ou *sulfure de plomb*, l'autre est le *plomb blanc*, ou *carbonate de plomb*. Ils sont presque toujours associés à des gangues quartzeuses, calcaires ou spathiques. Les méthodes de leur traitement, quoique en apparence très-variées, se réduisent à trois. L'une est fondée sur la réduction de l'oxyde de plomb par le charbon; une autre, sur la réduction du sulfure par le fer; la dernière, sur la réaction entre le sulfate de plomb, l'oxyde et le sulfure.

a. Par le charbon. — Ce sont, en général, les minerais impurs et peu riches que l'on soumet à l'action réductrice du charbon. Après les avoir lavés et bocardés, on les grille dans des fours à réverbère, ou bien en tas, et on les met ensuite dans des hauts

[1] De toutes les nations européennes, l'Angleterre et l'Espagne sont celles qui produisent le plus de plomb. La première un peu moins de la moitié, et l'Espagne un peu plus du tiers de la totalité. La France n'en produit qu'un centième. (*Statistique de* 1859.)

fourneaux à petite dimension (demi hauts fourneaux), où ils éprouvent l'action simultanée de la chaleur et du charbon. Selon la manière dont a marché le grillage, on obtient tantôt du plomb et des scories pauvres, tantôt ces deux produits, plus des mattes plombeuses (sous-sulfure de plomb). Ce dernier cas se présente lorsque, pendant le grillage, il s'est formé beaucoup de sulfate de plomb. A mesure que le plomb devient libre, il tombe dans la sole, d'où il s'écoule dans un bassin de réception.

Voici les réactions principales qui ont lieu pendant ce traitement.

Par le grillage, le minerai (que nous supposons contenir beaucoup de galène) passe à l'état d'oxyde et de sulfate de plomb. Ces deux produits sont réduits plus tard par le charbon. La gangue forme la scorie, soit parce qu'elle fond naturellement, soit parce qu'on lui a ajouté quelque fondant approprié. Si le minerai ne renfermait que du plomb carbonaté, le grillage deviendrait inutile, et sa réduction aurait lieu directement.

b. Par le fer. — La seconde méthode est réservée aux galènes très-siliceuses. Comme elle est fondée sur l'affinité du fer pour le soufre, il devient inutile de soumettre le minerai à un grillage préalable. Aussi le fait-on passer dans des fours à réverbère ou dans des fours à manche, conjointement avec de la *fonte de fer* grenaillée et des scories provenant d'opérations antérieures. Les scories ont pour but de déterminer la formation des silicates, et, par conséquent, la fusion de la gangue siliceuse. Le plomb que l'on obtient ainsi est toujours accompagné d'une certaine portion de matte plombeuse, que plus tard on soumet à son tour à l'action du fer. MM. de Bronac et Deherrypon ont appliqué à la galène le même procédé de désulfuration qu'ils ont suivi pour le traitement du sulfure d'antimoine (601).

c. Par réaction — La troisième méthode est appliquée principalement aux galènes peu siliceuses, et assez riches pour rendre au moins 50 p. 100 de métal. Elle est appelée *méthode par réaction*, parce qu'elle est fondée, ainsi que nous l'avons dit, sur l'action réciproque de l'oxyde, du sulfure, et du sulfate de plomb.

Avant de parler des détails du traitement, il faut nous rendre compte de ces réactions.

Un équivalent de sulfure de plomb et deux équivalents d'oxyde renferment les éléments d'un équivalent d'acide sulfureux et de trois équivalents de plomb métallique.

$$2PbO + PbS = SO^2 + 3Pb$$

Un équivalent de sulfate de plomb et un équivalent de sulfure renferment de quoi faire deux équivalents d'acide sulfureux et deux de plomb.

$$PbO,SO^3 + PbS = 2SO^2 + 2Pb$$ [1].

Cela admis, qu'arrivera-t-il si l'on grille de la galène? Ses éléments seront attaqués par l'oxygène de l'air; il se formera de l'oxyde de plomb et du gaz acide sulfureux; mais cet acide ne se dégagera pas entièrement, car il passera en partie à l'état d'acide sulfurique. Il y aura donc nécessairement formation de sulfate de plomb. Ajoutons que l'action de l'air pendant le grillage est lente et non interrompue, de sorte que, dans un certain moment, la masse doit être un mélange d'oxyde, de sulfure et de sulfate de plomb. N'est-il pas clair que si dans ce moment on supprime l'action de l'air, et que l'on continue l'action de la chaleur, les réactions, dont nous avons parlé, se manifesteront dans le mélange, et la mise en liberté du métal en sera le résultat?

C'est ce qui a lieu en effet dans les usines, où la nature du minerai permet de suivre la *méthode par réaction*. On introduit dans un four à réverbère le minerai à l'état de *schlich* (résidu de la lévigation) pour le griller, et lorsqu'il s'est transformé en partie en oxyde et en sulfate, on le brasse avec soin; on ferme toutes les portes du fourneau, et on donne un bon coup de feu. C'est dans ce moment que les réactions s'opèrent et que le plomb est mis en liberté à l'état métallique.

Résumons tous ces phénomènes par une équation.

$$PbO,SO^3 + 2PbO + 2PbS = 3SO^2 + 5Pb.$$

Toutefois, dans la pratique, le résultat n'est jamais aussi précis que la théorie l'indique. Avec le plomb, on obtient une matte (sous-sulfure de plomb Pb^2S), qui doit être plus tard soumise à un nouveau traitement; mais il n'en est pas moins vrai que le métal obtenu par le procédé que nous examinons est le résultat des réactions qui ont lieu entre le sulfate, le sulfure et l'oxyde de plomb.

[1] Avec la moitié de sulfure de plomb on n'obtient que le tiers du plomb à l'état de métal, et le reste à l'état d'oxyde.

Comme presque toutes les galènes sont argentifères, le plomb qu'on en extrait directement renferme de l'argent. Pour l'en séparer, on le soumet à la *coupellation.* Nous donnerons plus loin quelques détails sur cette opération; pour le moment, nous nous contenterons de dire que l'on sépare ces deux métaux, en utilisant pour cela la facilité du plomb à s'oxyder, et la fusibilité de son oxyde. On sait que l'argent n'est pas directement oxydable, et que son point de fusion est très-élevé. Le plomb fondu, qui, oxydé à une haute température, conserve sa fluidité, s'écoule par une échancrure pratiquée sur les bords de la coupelle [1], tandis qu'une autre portion pénètre dans l'intérieur de la coupelle elle-même. Le premier oxyde qui se forme est impur et noir; il porte le nom d'*abstricht.* Celui qui vient après s'appelle *litharge.* Il est de moins en moins impur, et à mesure que la coupellation avance, la masse du plomb diminue et s'enrichit d'argent : enfin, ce dernier métal finit par rester seul dans la coupelle, allié tout au plus à $\frac{1}{14}$ de son poids de plomb. L'*abstricht* est traité ensuite comme minerai; la litharge qui n'est pas livrée au commerce est réduite (révivifiée) par le charbon dans un fourneau à manche.

D'après ce que nous avons dit, on voit que le plomb n'entre dans le commerce qu'après avoir été amené deux fois à l'état de métal [2]; ce qui n'empêche pas que même celui qui est qualifié de *pauvre* ne contienne toujours des traces d'argent. Pour l'avoir exempt de ce dernier métal, il faut le tirer d'un sel tel que l'acétate, ou l'azotate de plomb.]

642. **Propriétés du plomb.** — Il n'est pas étonnant que le plomb ait été connu dès la plus haute antiquité. L'abondance de ses minerais, et leur facile réduction font comprendre assez pourquoi l'emploi de ce métal a dû précéder celui du fer. Les al-

[1] La coupelle des usines est un bassin circulaire qui sert de sole à un fourneau à réverbère dont la voûte hémisphérique est mobile. Les parois de la coupelle sont en briques placées sur champ, posées sur un lit de scories, et recouvertes d'une couche de marne.

[2] Autrefois on ne coupellait le plomb que lorsqu'il renfermait au moins $\frac{1}{1000}$ d'argent : aujourd'hui on traite pour argent des plombs qui sont beaucoup plus pauvres, en les soumettant d'abord *à l'affinage par cristallisation.* Pour faire cette opération, on laisse refroidir lentement une masse de plomb fondu très-peu argentifère, ayant soin de la brasser avec une spatule de fer. Une partie du métal se solidifie et prend la forme d'une poudre cristalline, que l'on enlève au fur et à mesure : la portion qui reste liquide s'enrichit de plus en plus d'argent, parce que la portion qui s'est solidifiée n'en contient guère. En sorte que l'on peut séparer une masse de plomb très-peu argentifère, en deux parties, l'une riche en métal précieux, l'autre encore plus pauvre que ne l'était la masse primitive.

chimistes lui avaient donné le nom de *Saturne*, car, dans leur langage figuré, ils appelaient *voracité* ce que nous désignons par tendance à s'allier. Pour eux, le plomb *dévorait* certains métaux, comme l'or, l'argent, l'étain, etc., etc., parce qu'en s'alliant avec eux il en faisait disparaître toutes les propriétés. Jusqu'à ces derniers temps on n'avait pas trouvé de plomb natif; mais M. Grey a observé dans une masse de fer météorique du Chili des paillettes de plomb emprisonnées dans des cavités de l'intérieur de la masse; on a aussi trouvé du plomb dans un aérolithe, de façon que ce métal doit désormais figurer parmi les métaux sidéraux comme le nickel, le chrome, le fer, le manganèse, etc., etc.

Le plomb est blanc bleuâtre et très-éclatant, lorsque sa surface vient d'être mise à nu; il cristallise en octaèdres réguliers; il a une odeur particulière qui se développe surtout par le frottement; sa densité est 11,44; il tache les corps en gris bleuâtre; il est le plus mou de tous les métaux solides usuels, et se prête par conséquent à des usages pour lesquels il ne peut être remplacé par aucun autre. Il occupe le sixième rang pour la malléabilité au laminoir, et le dernier pour la ductilité à la filière; d'où il résulte que ses fils ne peuvent jamais être aussi minces que ceux de l'or, de l'argent, du platine, du fer, du nickel, du cuivre, du zinc et de l'étain; en revanche ses feuilles ne le cèdent, sous le rapport de la ténuité, qu'à celles de l'or, de l'argent, du cuivre, de l'étain et du platine. Il est le dernier parmi les métaux tenaces, car un poids de 9 kilogrammes suffit pour casser un fil de plomb de 2^{mm} d'épaisseur. Il fond à 335°, et au rouge clair il répand des vapeurs. Sa volatilité est telle qu'il peut subir une perte de 9 p. 100 à la température d'un four à porcelaine.

Le plomb se ternit par l'action de l'air, mais l'altération s'arrête à la surface; il s'oxyde, au contraire, très-rapidement, si l'on fait intervenir la chaleur; dans ces circonstances une masse considérable de métal peut passer en très-peu de temps à l'état d'oxyde, si on enlève ce dernier à mesure qu'il se forme.

Le plomb s'altère promptement au contact de l'eau pluviale; il suffit de projeter de la limaille de plomb dans une pareille eau ou dans de l'eau distillée pour voir paraître aussitôt des traînées blanches qui partent des parcelles métalliques qui ne sont pas tombées au fond. Quand une lame de plomb légèrement amalgamée est agitée dans un ballon avec un peu d'eau distillée fai-

blement aiguisée d'acide sulfurique, il se forme du sulfate de plomb et de l'eau oxygénée.

Suivant les expériences de M. Medlock, les eaux soit de puits, soit de rivière, contenant une quantité notable de matières organiques azotées, donnent lieu, par leur contact avec le plomb, à une production spontanée et continue de sels solubles de ce métal, par suite d'une réaction dont le résultat est de donner naissance à de l'acide nitreux. Ces expériences expliquent pourquoi certaines eaux conservent leur potabilité, quoique conduites par des tuyaux en plomb, tandis que d'autres la perdent en se chargeant de principes plombeux. C'est que ces dernières, ou sont, ou deviennent riches en matières organiques.

Contrairement à ce qui arrive pour les autres métaux, le plomb, plus il est pur, plus facilement il est attaqué par les acides et notamment par l'acide sulfurique.

On a observé des perforations dans le plomb pratiquées par des insectes. Je ne sache pas que pareil fait se soit présenté pour d'autres métaux.

OXYDES DU PLOMB.

En se combinant avec l'oxygène, le plomb donne naissance à trois oxydes :

1° Le sous-oxyde,

2° Le protoxyde (litharge),

3° Le bioxyde (acide plombique).

Nous n'avons à nous occuper que des deux derniers, et des composés qu'ils forment en se combinant entre eux (minium).

PROTOXYDE DE PLOMB.

$PbO = 111,50$ ou $1393,50$.

643. **Préparation et propriétés du protoxyde de plomb.** — Quand on calcine du carbonate ou de l'azotate de plomb, on obtient une poudre jaune qu'on appelle *massicot ;* si l'on chauffe assez le massicot pour le fondre, il cristallise en se refroidissant, et porte alors le nom de *litharge*.

Le *massicot* et la *litharge* sont donc la même chose, à cela près que le premier n'a pas été fondu ; l'un et l'autre représentent le protoxyde de plomb, et renferment :

Plomb..................	92,83
Oxygène...............	7,17
	100,00

Le *protoxyde de plomb* a des aspects très-variés : il y en a de blanc, de jaune, de rouge, de rose. Ces différences tiennent à la manière dont il a été préparé, ou à l'action de certaines influences qui semblent avoir provoqué des changements moléculaires. En faisant bouillir, par exemple, une dissolution de soude caustique avec un excès de litharge, il se forme, par le refroidissement, des cristaux très-petits et très-lourds dont la couleur est rouge ; si, après avoir chauffé ces cristaux, on les refroidit brusquement, ils deviennent jaunes. Il faut attribuer à des causes de cette nature les différences de couleur que l'on remarque dans les litharges du commerce ; aussi connaît-on une *litharge d'or*, une *litharge d'argent*. On ne veut désigner, par ces dénominations, que des nuances, et rien de plus.

On obtient l'*oxyde de plomb hydraté* lorsqu'on décompose par l'ammoniaque une dissolution froide d'un sel de plomb. L'oxyde hydraté est soluble dans l'eau dans la proportion de $\frac{1}{7000}$, et il se dissout facilement dans les alcalis, qui dissolvent aussi l'oxyde anhydre, surtout si l'on fait intervenir la chaleur.

La solution de protoxyde de plomb décompose les sels alcalins ; mais pour que la décomposition devienne apparente, il faut que l'oxyde de plomb soit en excès.

La facile production d'alcalis caustiques, lors de la rencontre de leurs sels avec l'oxyde de plomb, donne lieu d'attribuer en partie à l'influence des premiers l'effet préservateur qu'exercent sur ce métal les composés alcalins. (BINEAU.)

Le protoxyde de plomb fond à la chaleur rouge et absorbe de l'oxygène, qu'il abandonne par le refroidissement. (LEBLANC.) A l'état de fusion, il attaque les creusets de terre avec une telle rapidité qu'il lui suffit souvent de 5 minutes pour les percer. Cela tient à ce que l'oxyde de plomb se combine avec la silice du creuset, et forme un silicate.

Le protoxyde de plomb se combine donc à chaud avec les acides les plus faibles, tel que l'acide silicique ; il se combine aussi avec l'acide borique, et forme, dans les deux cas, des verres transparents facilement fusibles, qui, tantôt séparés, tantôt réunis, servent de fondant pour l'application des couleurs vitrifiables.

Lorsque, dans un tube de porcelaine, on chauffe fortement de l'oxyde de plomb jusqu'à le volatiliser, et qu'on y fait arriver de la vapeur d'eau, il se forme du plomb métallique. M. H. Deville explique ce fait en disant que peut-être à une température élevée l'oxyde de plomb enlève à l'eau son oxygène et il s'en pénètre pour l'abandonner, en se refroidissant, avec celui qui lui est propre.

La *litharge* humectée d'acide acétique et exposée à l'air se carbonate assez promptement; le *massicot*, au contraire, placé dans les mêmes conditions, n'absorbe l'acide carbonique de l'air qu'avec une extrême lenteur ; ce qui constitue une anomalie.

Le protoxyde de plomb ne se combine pas seulement avec les alcalis proprement dits, mais encore avec les terres alcalines (chaux, baryte), et il forme alors des composés définis, dans lesquels il joue le rôle d'acide.

Certaines poudres et liqueurs, qui servent à noircir les cheveux, doivent leur efficacité à l'oxyde de plomb qu'elles renferment à l'état de combinaison avec un alcali. L'oxyde métallique agit sur le soufre, qui est une des parties constituantes du cheveu, et produit un sulfure de plomb ; de là une teinte noire.

Du protoxyde de plomb anhydre mêlé à de la chaux caustique et exposé à la lumière diffuse dans l'air humide, absorbe de l'oxygène et passe à l'état d'oxyde salin ou de minium (Levol). C'est ce qui arrive également lorsque, sans le fondre, on le chauffe à l'air pendant longtemps.

BIOXYDE DE PLOMB, OU ACIDE PLOMBIQUE.

$PbO^2 = 119{,}50$ ou $1493{,}50$.

644. Acide plombique, sa préparation et ses propriétés. — En traitant le *minium* par l'acide azotique étendu et chaud, le protoxyde de plomb se dissout, et l'acide plombique reste sous la forme d'une poudre couleur puce. Pour avoir l'acide plombique très-pur, il faut renouveler le traitement par l'acide azotique jusqu'à ce que son action soit épuisée ; on lave ensuite à l'eau distillée, et on sèche à une température inférieure à 100°. On peut préparer l'acide plombique par beaucoup d'autres procédés et d'une manière directe, en oxydant le protoxyde de plomb au moyen du chlore ou de l'acide hypochloreux, sous l'influence de l'eau. Cependant le procédé par le *minium* est le plus commode et le plus suivi.

Bien que l'acide plombique prenne quelquefois la forme cristalline, il a presque toujours l'aspect d'une poudre très-divisée. On l'appelle communément *oxyde puce* à cause de sa couleur.

Il est composé :

de Plomb...............	86,62
d'Oxygène..............	13,38
	100,00

Par la calcination, il dégage de l'oxygène, et lorsqu'il est mis en contact avec des matières avides de ce gaz, ou susceptibles de se suroxyder, il leur en cède aisément ; aussi est-il considéré comme un oxydant des plus avantageux pour les recherches de chimie organique.

Pour prouver sa faculté oxydante, dans les cours, on broie vivement dans un mortier un peu chaud un mélange d'une partie de fleur de soufre et de six parties d'acide plombique : le mélange s'enflamme. Ou bien encore on introduit dans un flacon rempli de gaz acide sulfureux un peu d'acide plombique réduit en bouillie épaisse au moyen d'un peu d'eau ; alors il blanchit immédiatement, puisqu'il passe à l'état de sulfate de plomb. Aussi se sert-on d'acide plombique pour séparer le gaz acide sulfureux d'un mélange gazeux.

Pendant longtemps on a méconnu la véritable nature de ce composé. Aujourd'hui, grâce aux recherches de M. Fremy, on ne peut plus avoir de doute sur ses propriétés acides : il se combine avec les bases proprement dites, et forme des sels parfaitement caractérisés : il refuse au contraire de se combiner avec les acides, ou du moins, s'il le fait, c'est d'une manière très-éphémère [1].

OXYDE SALIN DU PLOMB (MINIUM).

$(PbO)^2,PbO^2 = 342,50$ ou $4280,5$.

645. Minium : ses usages, sa fabrication et sa constitution chimique. — Une des combinaisons les plus importantes de l'acide plombique est, sans contredit, celle qu'il forme avec le protoxyde de plomb, et qui porte le nom vulgaire de

[1] D'après M. Jacquelain, l'acide plombique se combine avec l'acide acétique, et forme un composé cristallin ; mais cette combinaison est très-instable, et l'air suffit pour l'altérer.

minium. On fait une grande consommation de cette substance dans la fabrication du cristal, du strass et du flint-glass; elle est employée pour colorer les papiers de tenture, les cires et les pains à cacheter [1]; elle entre dans la composition des émaux et de certaines couvertes céramiques; on emploie aussi le minium, mélangé ou non avec du blanc de céruse broyé, réduit en pâte avec de l'huile siccative, pour luter les orifices des chaudières et les cylindres des machines à vapeur, et pour l'interposer entre les jointures des tuyaux métalliques boulonnés qui doivent résister à une haute température. Ce dernier usage, soit dit en passant, n'est pas sans inconvénients; car il est difficile que ce mastic ne pénètre pas dans l'intérieur des tuyaux par suite de la pression que l'on exerce sur lui, en boulonnant les jointures. Or si de l'eau ou de la vapeur circulent dans ces tuyaux, du plomb s'introduit dans l'eau ou la vapeur condensée. M. Persoz a trouvé jusqu'à 3 milligrammes de plomb dans un litre d'eau qui avait traversé de pareils tuyaux. En un mot, on peut dire que la plus grande partie du plomb oxydé est consommée sous forme de minium. Nous saurons bientôt pourquoi on le préfère à la litharge.

On prépare le minium dans des fours à deux étages, dont l'inférieur est destiné à la transformation du plomb en massicot, et le supérieur à la transformation du massicot en minium. La température de ce dernier étage ne doit pas dépasser les 300 degrés, et celle de l'étage à massicot ne doit pas être assez élevée pour fondre l'oxyde. Au reste, c'est le même foyer qui chauffe les deux étages, et cela explique pourquoi le massicot est produit en bas, et le minium en haut. Il faut remarquer que, dans ces appareils, le plomb s'oxyde sous l'influence d'un courant d'air, et que le massicot se suroxyde sous l'influence de l'air confiné. Les étages ne se communiquant pas, les deux opérations ne sont pas solidaires. Aussi quelques fabricants n'ont-ils qu'un four à une seule chambre où ils oxydent d'abord le plomb, ensuite le massicot.

Chaque fabricant de minium prépare le massicot lui-même, parce qu'il tient surtout à ce qu'il soit pur. Aussi se préoccupe-

[1] Quand on tient à constater que du pain à cacheter rouge est coloré par du minium, il suffit de saisir par la pointe d'une épingle un cachet rouge et d'y mettre le feu au-dessus d'un papier. Si la couleur est due au minium, on verra une foule de petits globules de plomb tomber sur le papier. En les écrasant dans un mortier d'agate ils deviennent tres-visibles. (BLONDLOT.)

t-il de la qualité du plomb dont il se sert : si ce métal renfermait un peu de cuivre, comme cela arrive souvent, le minium qui en proviendrait ne pourrait pas servir à fabriquer du cristal parfaitement incolore. Le minium étant donc du plomb oxydé pur, on conçoit la préférence qu'on lui donne sur la litharge, qui contient presque toujours un peu de cuivre [1].

Il est rare que le minium du commerce ait une composition constante. Cela peut tenir aussi bien à des défauts de fabrication qu'à la possibilité que l'acide plombique forme plusieurs degrés de combinaisons avec le protoxyde de plomb. Cependant le minium préparé par voie humide ou abandonné dans le four jusqu'à ce qu'il n'augmente plus de poids, présente toujours la composition exprimée par la formule $[(PbO)^2, PbO^2]$.

M. Fremy prépare du minium hydraté en mêlant deux dissolutions alcalines, l'une de protoxyde de plomb, l'autre d'acide plombique ; il se forme un précipité jaune de *plombate d'oxyde de plomb hydraté ;* par une légère calcination, ce sel devient d'un beau rouge orangé.

Plus le massicot est divisé, plus est beau le minium qui en dérive. Aussi les Anglais produisent un minium magnifique, parce qu'ils se servent, pour le préparer, de carbonate de plomb artificiel (céruse), qui est toujours plus divisé que le massicot.

Le minium est d'un rouge brillant légèrement orangé. Exposé pendant longtemps à la lumière directe, il noircit ; chauffé au rouge-cerise, il abandonne de l'oxygène, et passe à l'état de protoxyde. On le falsifie quelquefois avec du colcothar ou de la brique pilée ; fraude facile à découvrir, car si l'on chauffe au rouge le minium pur, on obtient un résidu jaune, tandis que s'il est falsifié, la couleur que lui donnent le colcothar et la brique persistera.

Indépendamment de la calcination, on peut reconnaître cette fraude en faisant bouillir pendant quelques instants le minium avec de l'eau sucrée légèrement aiguisée d'acide azotique : le minium se dissout entièrement lorsqu'il est pur. (Fordos et Gélis.)

[1] On peut s'assurer de la pureté du plomb et du minium par des essais qui ne sont pas rigoureux pour des chimistes, mais qui sont suffisants pour les industriels.

On calcine dans un têt quelques grammes de plomb, et l'on fait digérer avec de l'ammoniaque le produit de la calcination. Si l'ammoniaque bleuit sensiblement, c'est une preuve que le plomb est *cuprifère.*

On chauffe au feu de moufle une trentaine de grammes de minium contenus dans un creuset de terre : l'oxyde se combine avec la silice du creuset, et forme un silicate jaune, si le minium est pur ; verdâtre, si le minium renferme du cuivre.

645 *bis*. **Action destructive du minium sur les carènes des navires en fer.** — On peint au minium les bâtis en fer des roues des bateaux à vapeur, et même les œuvres vives, c'est-à-dire les parties qui restent immergées dans l'eau. Le minium est associé tantôt au bioxyde de mercure, tantôt au sulfate de mercure, substances qui doivent empêcher les plantes marines et les mollusques de s'attacher à la carène, tandis que le minium doit préserver le fer.

Cependant M. Jouvin a constaté sur le paquebot en fer *la Guyenne*, de la ligne du Brésil, qui n'avait fait que trois voyages, et n'était à la mer que depuis un an, a constaté, dis-je, que les parties peintes au minium et constamment immergées dans la mer étaient parsemées d'ampoules développées dans le sens du mouvement du navire, et dans lesquelles il se trouvait souvent du protochlorure de fer acide. Au fond de ces ampoules apparaît à nu le fer de la carène constellé de cristaux brillants de plomb.

Les parties mortes étaient intactes, quoique peintes au minium.

C'est ainsi que se trouve confirmée l'observation de Mercer sur la détérioration des carènes en fer peintes au minium.

SULFURE DE PLOMB OU GALÈNE.

$PbS = 119{,}50$ ou $1493{,}50$.

646. **Caractères du sulfure de plomb : sa préparation.** — Jusqu'à présent on n'a trouvé dans la nature qu'un seul composé de plomb et de soufre correspondant au protoxyde : il est connu sous le nom de *galène*, et constitue le minerai le plus répandu d'où l'on tire le plomb.

La galène cristallise en cubes, ou sous des formes dérivant du cube. Les cristaux sont brillants et d'un gris bleuâtre : ils atteignent parfois de fortes dimensions. La galène a une densité égale à 7,5 ; elle fond à la chaleur rouge, et elle est un peu volatile.

Ce composé renferme :

Plomb..................	86,62
Soufre..................	13,38
	100,00

Le sulfure de plomb s'oxyde quand on le chauffe à l'air, et selon la manière dont est conduit le grillage, le résultat est plus ou moins complexe : il peut se former de l'oxyde de plomb, du sulfate

de cette base, et même du plomb libre. Nous savons déjà de quelle réaction dépend l'apparition du métal.

Le sulfure de plomb n'est attaqué ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique étendu d'eau ; mais ce dernier acide concentré et bouillant le change en sulfate de plomb, aux dépens de son propre oxygène ; en effet, pendant l'action il y a dégagement de gaz acide sulfureux. L'acide azotique agit sur le sulfure de plomb, selon son degré de concentration. S'il est faible et si l'on hâte l'action par une légère chaleur, on a de l'azotate de plomb et du soufre ; s'il est concentré, on obtient les mêmes produits, plus du sulfate de plomb ; enfin on n'a que ce dernier sel si l'acide azotique est à son maximum de concentration.

Presque toutes les galènes sont argentifères. On a observé que très-souvent les plus riches sont les galènes à petites faces. Aussi sont-elles exploitées pour plomb et argent.

Les potiers appliquent la galène en suspension dans un peu d'eau, à la surface de certaines poteries, pour les vernir à la faveur de la cuisson. Le feu transforme la galène en oxyde de plomb ; celui-ci se combine avec la silice de l'argile dont la poterie est formée, et produit une espèce de verre. Mais ce vernis est trop tendre, se laisse couper au couteau et attaquer par les acides ; de sorte que les poteries émaillées par ce procédé n'offrent aucune garantie pour la salubrité.

On peut préparer artificiellement le sulfure de plomb en fondant ce métal en grenaille avec du soufre : ce produit, fondu une seconde fois avec une nouvelle quantité de soufre, donne une matte à texture cristalline, dans laquelle on peut constater le clivage cubique.

Ce n'est pas ainsi probablement que procède la nature pour faire la galène. D'après les expériences de M. Durocher, lorsque de la vapeur de chlorure de plomb rencontre du gaz sulfhydrique, il se forme du gaz chlorhydrique et de la galène cubique ou sulfure de plomb. Par la rencontre de différentes vapeurs convenablement choisies, M. Durocher est parvenu à obtenir la *blende* (sulfure de zinc) cristallisée en tétraèdres, la *pyrite magnétique*, le *cuivre sulfuré-hexaédrique*, le *sulfure de bismuth* et le *sulfure d'antimoine* en beaux prismes rhomboïdaux, etc., etc. Les minéraux naturels ayant ces mêmes formes cristallines, n'est-il pas rationnel de supposer qu'ils se sont formés par suite de la réaction réciproque de certains gaz dans l'intérieur de la terre ?

On trouve cette hypothèse très-fondée quand on la rapporte principalement à la formation des minéraux de filon.

Il existe aussi un sous-sulfure de plomb (Pb^2S) correspondant au sous-oxyde : c'est la matte plombeuse, qui se forme pendant le traitement métallurgique de la galène, et que l'on prépare en fondant un équivalent de sulfure de plomb et un équivalent de plomb.

CHLORURE DE PLOMB.

PbCl = 139 ou 1737,25.

Nous dirons seulement quelques mots sur le *chlorure de plomb*, car cette substance se trouvant combinée avec l'oxyde du même métal, constitue des oxychlorures d'un grand usage en peinture.

647. **Préparation et propriétés du chlorure de plomb.** — Le moyen le plus expéditif pour préparer le chlorure de plomb consiste à chauffer de la litharge avec de l'acide chlorhydrique. On a ainsi une poudre blanche, qui, dissoute dans l'eau bouillante, se sépare par le refroidissement, sous forme de cristaux aciculaires de plusieurs millimètres de longueur.

Le chlorure de plomb est composé :

de Plomb...............	74,47
de Chlore...............	25,53
	100,00

Le chlorure de plomb fond avant d'atteindre la chaleur rouge ; à une température plus élevée, il répand des fumées abondantes ; en se refroidissant, il se fige en une masse translucide qui se laisse couper au couteau, et que les anciens chimistes appelaient *plomb corné :* il est très-peu soluble dans l'eau froide, et insoluble dans l'alcool : il a une grande tendance à se combiner avec l'oxyde de plomb pour former des *oxychlorures*. Ces composés ont une belle couleur jaune, et les peintres leur ont donné le nom de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Vérone*, *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*, suivant les nuances, variables avec la composition. Ainsi le *jaune de Cassel* est formé d'un équivalent de chlorure de plomb et de 7 équivalents d'oxyde de plomb. On le prépare en fondant un mélange de 10 parties de minium et 1 partie de sel ammoniac. Le *jaune de Turner* renferme beaucoup moins d'oxyde de plomb, et on le prépare en faisant une pâte avec 7 parties de litharge, 1 partie de sel marin et une certaine quantité d'eau ;

après plusieurs jours, on lave cette pâte à grande eau, on dessèche le résidu, et on le fond.

SELS DE PLOMB.

Ne voulant nous occuper ici que des sels de plomb les plus utiles, nous n'aurons à examiner que le sulfate, l'azotate, le carbonate et les chromates : les sels dont l'acide est de nature organique seront plus tard le sujet d'une étude particulière.

SULFATE DE PLOMB.

$PbO,SO^3 = 151,5$ ou $1893,5$.

648. **Sulfate de plomb : sa préparation et ses caractères.** — Dans les ateliers de teinture on fait de grandes quantités de *sulfate de plomb.* Les teinturiers se servent d'acétate d'alumine comme mordant; or, pour préparer ce produit, ils décomposent l'alun par de l'acétate de plomb : tout l'acide sulfurique de l'alun passe à l'état de sulfate de ce métal, et se dépose sous forme d'une poudre très-lourde et très-divisée.

Ce sel est anhydre, insoluble dans l'eau, et sensiblement soluble dans les liqueurs acides. L'acide azotique et l'acide sulfurique le dissolvent dans une proportion notable. Les sels ammoniacaux semblent aussi le dissoudre ; mais, en réalité, ils le décomposent en échangeant avec lui leurs principes.

On profite de cette propriété, dans les analyses, pour séparer le sulfate de plomb. En effet, si dans une dissolution d'acétate et de sulfate d'ammoniaque, on fait bouillir une matière minérale renfermant du sulfate de plomb, on trouvera que la liqueur filtrée laisse déposer ce sel à mesure qu'elle se refroidit.

Le sulfate de plomb résiste à une température élevée, propriété qu'il ne partage pas avec les autres sulfates des métaux appartenant aux quatre dernières sections. Il est réduit par le fer et par le zinc ; il est également réduit par le charbon, comme tous les sulfates ; mais les produits varient selon les proportions du principe réducteur et la manière de chauffer. Ainsi, avec un excès de charbon, on a du sulfure de plomb, si l'on chauffe brusquement ; du sous-sulfure, si l'on chauffe peu à peu ; du plomb ou de l'oxyde, selon la quantité de charbon introduite pour enlever la moitié ou le quart de l'oxygène ; dans tous les cas, il se dégage de l'acide sulfureux.

Le sulfate de plomb est un sel qui, bien qu'insoluble, réagit et se transforme très-facilement. Il est bon de connaître les transformations qu'il peut éprouver, parce qu'il sera aisé d'utiliser un produit qui encombre les ateliers de teinture, et finit souvent par être perdu.

Si donc l'on calcine le sulfate de plomb avec de l'acide silicique, on obtient du silicate de plomb : dès lors le sulfate de plomb peut remplacer le minium dans la fabrication du cristal.

Un mélange humide, formé d'un équivalent de sulfate de plomb et d'un demi-équivalent de chaux, contient, après quelque temps, de l'oxyde de plomb : ce mélange, traité par l'acide acétique brut (acide pyroligneux), fournit de l'acétate de plomb. Avec un équivalent de chaux, on a un sulfate basique de plomb : ce sel, traité par une dissolution de chromate de potasse, donne un chromate de plomb (jaune de chrome), qui, bien que mêlé avec du sulfate de chaux, peut servir dans la peinture ordinaire.

Si l'on fait bouillir dans l'eau, pendant quelque temps, un mélange d'équivalents égaux de carbonate de soude et de sulfate de plomb, ces deux sels échangent leurs éléments, et il se forme un équivalent de carbonate de plomb (céruse).

On voit de combien de manières on peut utiliser une substance que l'on est habitué à regarder comme perdue. Ajoutons que le sulfate de plomb sert pour la préparation des papiers peints, du papier vélin[1], du vernis de cartes de visite dites porcelaine, et pour l'épuration du gaz à éclairage[2]. On a proposé de le substituer à la céruse pour la confection des dentelles appelées *application de Bruxelles*.

Le sulfate de plomb renferme :

Oxyde de plomb.........	73,60
Acide sulfurique.........	26,40
	100,00

1 On a fait du papier vélin où il entre du sulfate de plomb; ce papier est fort mince, transparent et très-lourd surtout, précieux avantage pour le fabricant, dont les produits se taxent suivant leur poids.

2 Le gaz à éclairage qui traverse de l'eau tenant en suspension du sulfate de plomb, perd tout l'hydrogène sulfuré et tout l'hydrosulfate d'ammoniaque qui l'accompagnent; alors, il se forme du sulfure de plomb et du sulfate d'ammoniaque.

AZOTATE DE PLOMB.

$PbO,AzO^5 = 165,5$ ou $2068,5$.

649. Préparation et caractères de l'azotate de plomb. — On obtient l'azotate de plomb en faisant agir un excès d'acide azotique sur de la litharge ou sur du carbonate de plomb (céruse).

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers; il est toujours anhydre, et il renferme :

Oxyde de plomb.........	67,37
Acide azotique..........	32,63
	100,00

L'azotate de plomb est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, et tout à fait insoluble dans l'alcool. Bouilli avec de l'oxyde de plomb, il forme un sel bibasique renfermant une molécule d'eau. Il est décomposable par la chaleur comme tous les azotates. Les produits de sa décomposition sont l'oxygène et l'hyponitride ; le résidu est de l'oxyde de plomb.

Il sert principalement à la préparation de l'*hyponitride*.

CARBONATE DE PLOMB.

$PbO,CO^2 = 133,5$ ou $1668,5$.

650. État naturel et propriétés du carbonate de plomb. — On trouve du carbonate de plomb naturel en beaux cristaux transparents, dont la forme appartient au 4e système. Le carbonate de plomb des laboratoires est pulvérulent : préparé par double décomposition, c'est-à-dire en versant une dissolution de carbonate de soude dans une autre dissolution d'acétate de plomb, il est composé :

d'Oxyde de plomb........	83,52
d'Acide carbonique......	16,48
	100,00

Préparé par des procédés industriels, sa composition n'est pas constante, et il contient toujours de l'oxyde de plomb hydraté, ou, pour mieux dire, du carbonate basique de plomb; il porte

alors le nom de *céruse*, de *blanc de plomb*, de *blanc d'argent*.

Quel que soit le procédé de sa préparation, le carbonate de plomb est décomposé par la chaleur en acide carbonique et en litharge. Ainsi que tous les autres sels de plomb, il est noirci par l'hydrogène sulfuré et transformé en sulfure de plomb. Cette réaction est ce qui fait sans doute noircir les tableaux à l'huile; car ceux conservés dans les lieux habités sont par cela même exposés à des exhalaisons contenant de l'hydrogène sulfuré : or, comme les couleurs qui recouvrent leur surface contiennent une grande quantité de céruse, leur altération est inévitable.

651. **Falsifications de la céruse.** — En général, le carbonate du plomb du commerce (céruse) contient du sulfate de baryte : ce n'est point une fraude, car on y introduit cette substance pour lui donner de l'opacité. Il n'en est pas de même lorsqu'on mêle la céruse avec de la craie, du plâtre ou du sulfate de plomb : dans ce cas, il est facile de constater l'artifice. La céruse doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique; par ce moyen, on reconnaîtra donc si elle renferme des sulfates de baryte, de plomb et de chaux, substances insolubles dans ce même acide. Pour découvrir la craie, on précipite le plomb de la dissolution acétique au moyen de l'hydrogène sulfuré, on filtre, et l'on verse sur la liqueur filtrée un peu d'oxalate d'ammoniaque; s'il se forme un précipité blanc, il y a fraude, puisque ce précipité est de l'oxalate de chaux.

Les peintres font une grande consommation de céruse, car ils n'appliquent pas de couleur qui n'en contienne. Un des motifs de son emploi, c'est qu'elle détermine la dessiccation de l'huile, et détruit la couleur inhérente à sa nature.

652. **Préparation de la céruse.** — On connaît deux procédés pour la préparation de la céruse : l'un, très-ancien, et portant le nom de *procédé hollandais*, l'autre, moderne, et inventé par Thenard. Tous les deux sont fondés sur l'action que l'acide carbonique exerce sur l'acétate basique de plomb.

Le *procédé hollandais* consiste à exposer des lames de plomb, sous l'influence d'une température de 35° à 40°, à l'action simultanée de l'air, de l'acide carbonique et des vapeurs de vinaigre. L'air oxyde le plomb, la vapeur de vinaigre se combine avec cet oxyde et forme de l'acétate basique, l'excès de base de ce sous-sel se combine avec l'acide carbonique et produit du carbonate de plomb maintenu ou ramené à l'état de sel basique par la présence de l'acétate basique en excès.

Dans ce procédé, l'acide carbonique et la chaleur sont fournis par la fermentation du fumier. En effet, on introduit des lames de plomb tournées en spirale dans des pots faits de telle sorte que les lames restent suspendues sur le vinaigre qui se trouve dans le fond. Fermés grossièrement par une plaque de plomb, les pots sont disposés dans une couche de fumier de cheval et recouverts par de la paille; on peut former une série d'étages superposés et arranger ainsi un grand nombre de vases sur un petit espace.

Le procédé de Thenard, ou *procédé de Clichy* (à cause qu'on le pratiqua d'abord dans cette localité), consiste à dissoudre la litharge dans de l'acide acétique, de manière à obtenir un acétate tribasique. On fait arriver un courant d'acide carbonique dans cette dissolution; l'excès d'oxyde de plomb du sous-acétate passe à l'état de carbonate neutre; ce sel réagit sur la portion de l'acétate basique non encore décomposé, et passe à son tour à l'état de carbonate basique; de sorte que le sous-acétate primitif est attaqué tout à la fois et par l'acide carbonique et par le carbonate neutre de plomb. L'acétate, privé de son excès de base, est ramené à l'état de sous-sel[1], et soumis de nouveau à l'action du gaz acide carbonique.

La théorie complète de la formation de la céruse est due à M. Bareswil (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, tome XXII, page 291).

On a reproché pendant longtemps à la céruse de Clichy de ne pas *bien couvrir*[2]. Ce défaut tient à ce que chaque parcelle est transparente et cristalline, tandis que la céruse hollandaise est opaque et amorphe. Pour donner ces qualités à la céruse de Clichy, on la fait bouillir avec un peu de carbonate de potasse.

La fabrication et le maniement de la céruse occasionnent la maladie connue sous le nom de *colique des peintres*. Lorsqu'on reste habituellement dans un atelier où l'on fait des préparations de plomb, il est presque impossible de se préserver des fatales atteintes de ce métal.

Malgré les précautions que l'on a préconisées (entre autres celle des lavages fréquents à l'eau acidulée par de l'acide sulfurique), les ouvriers sont exposés à payer un triste tribut à cette fabri-

[1] Quand on fait bouillir de l'acétate neutre de plomb avec de la litharge, on obtient le même sel basique qu'on obtiendrait en faisant bouillir un excès de litharge avec de l'acide acétique.

[2] Terme de peinture.

cation ; car l'absorption des matières plombifères s'opère autant par la peau que par les poumons. Un bon aérage, une longue interruption du travail à courtes périodes, et un régime approprié aux circonstances produiraient de meilleurs effets que tout ce que l'on a proposé.

Hâtons-nous de dire, cependant, qu'il existe en France des fabriques de céruse (de Clichy) où les précautions hygiéniques sont tellement efficaces, que parmi les ouvriers de ces établissements, il n'y a plus d'exemple de colique de peintres, ni de toute autre maladie dépendant du maniement de la céruse. Ce progrès salutaire est dû à MM. Pallu, Delaunay et Cie, dont la sollicitude toute paternelle s'est surtout appliquée à faire disparaître les causes morbides de la belle fabrique de Portillon, près de Tours, dirigée aujourd'hui par MM. Delaunay et Bruzon.

Un rapport de M. Chevalier sur cette usine, fait à la Société d'encouragement et imprimé dans le Bulletin de cette compagnie (année 1856, page 743, 2e série, tome III), dissipera tous les doutes qui pourraient encore exister à ce sujet. Nous nous bornerons à transcrire seulement quelques passages des conclusions de ce rapport :

« La fabrication de la céruse dans l'usine de MM. Pallu et De-« launay est aussi inoffensive que possible ; les précautions les « plus grandes y ont été employées pour éviter tout contact des « ouvriers avec les produits vénéneux ; non-seulement la ma-« chine y a remplacé la main-d'œuvre partout où cela était pos-« sible, mais dans les opérations où la main de l'homme ne « peut être suppléée, l'ouvrier ne court réellement aucun dan-« ger... Nous avons constaté avec plaisir l'extension que prend le « broyage à l'huile de la céruse dans l'usine de Portillon ; lors-« que ce système sera devenu général, et lorsque surtout on « aura interdit la vente de la céruse en pain, les nombreux ac-« cidents attribués à cette substance auront bientôt cessé. »

CHROMATE DE PLOMB.

$PbO,CrO^3 + 161,78$ ou 2022.

653. **État naturel, préparation, caractères, et usages du chromate de plomb.** — On trouve dans la nature une substance rouge cristallisée en prismes rhomboïdaux obliques et qui porte le nom de *plomb rouge* : elle est formée d'un équivalent

d'acide chromique et d'un équivalent d'oxyde de plomb, c'est-à-dire :

Oxyde de plomb	68,92
Acide chromique	31,08
	100,00

On peut préparer un chromate de même composition en mêlant deux dissolutions, l'une d'acétate neutre de plomb, l'autre de chromate neutre de potasse. Ce composé est pulvérulent, d'un très-beau jaune jonquille ; sa nuance serait différente s'il n'était pas neutre ; ce qui aurait eu lieu si les liqueurs où il prend naissance n'avaient pas été neutres elles-mêmes.

Ainsi, suivant l'état de neutralité des liqueurs, on peut obtenir des chromates de plomb de composition et de couleur différentes. Si l'on ajoute que la température et la concentration exercent à leur tour une influence sur le développement de la nuance, on s'expliquera comment on trouve dans le commerce une série de chromates de plomb dont les teintes variées sont comprises entre le rouge-orange foncé et le jaune tendre citron. Plus ils sont rouges, plus ils sont basiques.

Les chromates du plomb du commerce sont mêlés avec une certaine quantité de sulfate de chaux, quelquefois même avec du sulfate de plomb. Lorsqu'ils renferment ces deux produits à la fois ils portent le nom de *jaune de Cologne*. La couleur des chromates est si intense que l'addition de ces matières blanches ne fait qu'en rehausser l'éclat.

Les chromates de plomb sont employés, sous le nom de *jaune de chrome*, dans la peinture à l'huile ; malheureusement la lumière les altère ; circonstance qui en limite l'emploi dans la peinture la plus ordinaire. La belle couleur jaune des voitures n'est que du chromate de plomb. Les fabricants de papier peint emploient aussi cette substance avec profusion. Les indienneurs et les teinturiers en font également une grande consommation. En général, ils ne l'apliquent pas directement, mais bien par double décomposition[1]. Quelquefois les pains à cacheter jaunes sont colorés par le chromate de plomb, ce qui peut être dangereux pour les enfants qui en mangeraient. On découvre facilement si la matière colorante est du chromate de plomb par

[1] Ils imprègnent (mordanceut) les tissus avec un sel soluble de plomb, puis ils les plongent dans une dissolution de chromate de potasse. Les tissus se trouvent alors pénétrés de chromate de plomb.

le même moyen qui sert à découvrir le minium dans les pains à cacheter rouges (645, voir la note).

Les chimistes emploient le chromate de plomb pour analyser certaines matières organiques sulfurées, parce qu'il en retient le soufre à l'état de sulfate de plomb.

654. **Caractères distinctifs des sels de plomb.** — Il existe peu de sels aussi faciles à reconnaître que les sels à base d'oxyde de plomb. Lorsqu'ils sont insolubles, il suffit d'un essai au chalumeau. A cet effet, on mêle une petite quantité de sel avec du carbonate de soude, et on introduit le mélange dans une cavité pratiquée dans un charbon. En dirigeant le dard du chalumeau, et notamment la partie réductrice [1], sur le mélange, celui-ci fond, bouillonne, et bientôt on voit des globules métalliques nager dans la masse fluide. Il est facile d'isoler ces globules par lévigation.

Les sels plombiques solubles ont une saveur sucrée, qui plus tard devient styptique et métallique. Si l'on verse sur leurs dissolutions un peu d'acide sulfurique, il se forme immédiatement un dépôt blanc de sulfate de plomb, que l'acide nitrique ne dissout pas. Il est vrai que cette réaction est commune aux sels de baryte ; mais si l'on fait un essai avec l'hydrogène sulfuré, on a un précipité noir de sulfure de plomb : dans un sel de baryte, le même réactif ne donne lieu à aucun changement apparent. Ainsi l'hydrogène sulfuré ou les sulfures solubles, l'acide sulfurique ou les sulfates solubles, sont les réactifs par excellence pour reconnaître les sels à base de plomb.

ALLIAGES DU PLOMB.

655. **Composition des principaux alliages du plomb. Propriétés générales de ces alliages.** — Parmi les nombreux alliages dont le plomb fait partie, les plus importants sont ceux dans lesquels entrent de l'étain ou de l'antimoine. On en jugera par le tableau suivant :

[1] L'extrémité antérieure du dard de la flamme est la partie *oxydante*, le cône obscur est la partie *réductrice*.

PRINCIPAUX ALLIAGES DU PLOMB.

	PLOMB.	ANTIMOINE	ÉTAIN.
Caractères d'imprimerie......	80	20	»
Soudure des plombiers.......	66	»	33
— des ferblantiers.. ..	50	»	50
Vaisselle et robinets.........	92	»	8
Flambeaux et cuillères.......	20	»	80
Clichés.....................	86	14	» »
Planches à graver la musique.	70 à 75	20 à 25	5

En général, les alliages de plomb et d'étain sont moins brillants et plus durs que l'étain. Suivant Kupfer, presque tous se dilatent au moment de leur formation, et presque tous sont plus fusibles que leurs métaux constituants; mais, d'après M. Riche, dans la formation des alliages de plomb et d'étain, il y aurait tantôt contraction, tantôt dilatation. Leur fusibilité varie selon les proportions des deux métaux. Voici quelques compositions :

PROPORTIONS PONDÉRALES.		ÉQUIVALENTS.	POINT DE FUSION.
PLOMB.	ÉTAIN.		
26,00	74,00.......	$= Sn^5 + Pb$.......	+ 194°
30,50	69,50.......	$= Sn^4 + Pb$.......	+ 189°
37,00	63,00.......	$= Sn^3 + Pb$.......	+ 186°
47,00	53,00.......	$= Sn^2 + Pb$.......	+ 196°
64,00	36,00.......	$= Sn + Pb$.......	+ 241°

Point de fusion { de l'étain.... = + 225° ; du plomb ... = + 335° }

Les alliages de plomb et d'étain sont remarquables par leur grande combustibilité. L'*alliage des ferblantiers* s'enflamme à la chaleur rouge et continue à brûler tout seul. Le produit de cette combustion est ce que l'on appelle la *potée d'étain*.

656. [**Plomb de chasse.** — Lorsqu'une petite quantité de plomb liquide tombe d'une hauteur assez élevée pour se figer avant de toucher terre, on remarque qu'il prend la figure d'une larme ; mais s'il contient une proportion convenable d'arsenic, sa forme devient parfaitement sphérique.

Voilà sur quoi est fondée la fabrication du plomb de chasse. Une des conditions indispensables de la réussite, c'est d'introduire dans le plomb une quantité convenable d'arsenic. Pour le plomb doux très-malléable, 3 millièmes d'arsenic sont suffisants; pour les plombs aigres (antimonifères), on peut en mettre 8 millièmes. Lorsque la proportion d'arsenic est trop forte, les grains sont *lenticulaires ;* lorsqu'elle est un peu faible, les grains

prennent une forme plano-concave. La fabrication du plomb de chasse est très-simple : on fond dans une chaudière en fonte 2,000 à 2,500 kilogrammes de plomb, sous une couche de cendre ou de poussière de charbon ; la fusion accomplie, on nettoie la surface du bain et l'on y introduit, par petites portions, l'arsenic préalablement allié avec du plomb, ou bien encore sous forme d'orpiment (sulfure d'arsenic). On brasse et on enlève les crasses à mesure qu'elles se forment. Lorsque l'ouvrier juge le bain prêt, il verse le métal liquide dans les *passoires* chaudes (demi-sphères en tôle percées de trous parfaitement ronds), dont les parois intérieures sont enduites des dernières crasses blanches et poreuses qu'il a retirées du bain. Le métal, traversant la couche poreuse, se divise et franchit les trous sous forme de pluie. L'appareil doit se trouver au-dessus d'un bassin d'eau à une hauteur qui devra être d'autant plus élevée que le diamètre du plomb de chasse sera plus grand. Les grains les plus forts doivent tomber d'une hauteur d'environ 50 mètres. On utilise pour cela les vieilles tours ou les puits des mines. On crible ensuite les grains pour assortir leurs diamètres, et on les lisse en les faisant tourner, avec un peu de plombagine, dans des tonneaux traversés par un axe horizontal de fer.]

657. [**Tôle plombée.** — L'expérience ayant fait connaître les inconvénients des toitures de zinc et de plomb, on a eu l'idée de les remplacer par de la *tôle plombée*.

Le procédé pour plomber le fer est à peu près le même que pour l'étamer ; cependant, au lieu de préserver de l'oxydation la surface du bain métallique à l'aide d'une matière grasse, on la préserve avec du chlorure de zinc ou avec du sel ammoniac, ou bien encore avec les deux sels à la fois. Cette différence tient à ce que les matières grasses se décomposent à la température nécessaire pour fondre le plomb. En général le plomb qui sert à plomber le fer est allié à 10 ou 15 p. 100 d'étain, à cause que d'ordinaire le fer que l'on soumet à cette opération a déjà été recouvert par d'autres métaux. Pour le fer zingué, par exemple, et même pour le fer-blanc, on se sert de plomb pur.]

RÉSUMÉ.

641. On retire le *plomb* (Pb) principalement de la *galène* ou du *plomb blanc :* par le grillage et le charbon quand les minerais sont impurs, par le *fer* ou par la *méthode dite par réaction* lorsque le minerai est de la galène.

642. Le plomb cristallise en octaèdres, il est malléable et ductile, fond à 335°, s'oxyde facilement à chaud, est altérable par l'action de l'eau pluviale et non par celle des eaux ordinaires, pourvu qu'elles ne contiennent pas beaucoup de matières organiques.

643. L'*oxyde de plomb anhydre* (PbO) porte le nom de *litharge* ou de *massicot* selon qu'il a été fondu ou non. On l'obtient en calcinant du carbonate ou de l'azotate de plomb. On prépare l'oxyde hydraté en versant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un sel de plomb ; il est un peu soluble dans l'eau et très-soluble dans les alcalis. Chauffé longtemps dans l'air, il se suroxyde et passe à l'état d'oxyde salin.

644. Le *bioxyde de plomb* (*acide plombique, oxyde puce* PbO^2) est obtenu en traitant le *minium* par de l'acide azotique. C'est un corps très-oxydant.

645. Le *Minium* est un oxyde salin [(PbO^2), PbO^2]. On le prépare en chauffant longtemps le massicot dans des fours appropriés. La couleur rouge du minium noircit à la lumière directe.

645 *bis*. Le *minium* attaque le fer sous l'influence de l'eau de mer Il se forme du chlorure de fer et le minium est réduit.

646. Le *sulfure de plomb* ou *galène* (PbS) cristallise dans le système cubique et on en trouve de grandes quantités à l'état naturel. Presque toutes les galènes sont argentifères ; l'acide azotique les attaque en donnant lieu à des réactions qui varient selon le degré de concentration de l'acide. La galène est fusible et sensiblement volatile lorsqu'elle est exposée à une haute température.

647. En chauffant de la litharge avec de l'acide chlorhydrique on obtient le *chlorure de plomb* (PbCl) en cristaux blancs aciculaires qui fondent avant la chaleur rouge et prennent l'aspect d'une substance cornée, en se refroidissant (plomb corné). Combiné à de l'oxyde de plomb, il forme des couleurs jaunes employées en peinture sous le nom de *jaune minéral, jaune de Paris*, etc.

648. La plus grande partie du *sulfate de plomb* (PbO, SO^3) provient des ateliers de teinture, où l'on décompose le sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb. Ce sel, qu'on jetait jadis aux décharges, est utilisé à présent à cause de ses faciles transformations. On s'en sert pour la fabrication du cristal, de l'acétate, du chromate et du carbonate de plomb.

649. Quand on traite de la litharge par de l'acide azotique, on obtient l'*azotate de plomb* (PbO,AzO^5) cristallisable en octaèdres réguliers, décomposables par la chaleur en oxygène, hypoaitride et oxyde de plomb.

650 et **651**. Le *carbonate de plomb* (PbO,CO^2) qu'on prépare par double décomposition, prend le nom de *céruse* lorsqu'il est obtenu par les procédés industriels, car il renferme alors une certaine quantité d'oxyde de plomb hydraté. La céruse préparée par le procédé dit hollandais est le résultat de l'action simultanée de l'air, de l'acide carbonique et de la vapeur du vinaigre sur le plomb métallique. La céruse de Clichy provient du sous-acétate de plomb traité par de l'acide carbonique.

652. En versant une dissolution d'acétate neutre de plomb dans une dissolution de chromate neutre de potasse, il se dépose du *chromate de plomb* (PbO,CrO^3). Si les liqueurs ne sont pas neutres, les nuances des

dépôts varient. Ce sel est employé en peinture et par les chimistes dans quelques cas d'analyse élémentaire organique.

653. On reconnait les sels de plomb, soit au moyen du chalumeau, soit par l'acide sulfurique et l'hydrogène sulfuré.

654 et **655**. Les *alliages de plomb* les plus communs sont ceux formés de plomb et d'étain ; ils sont très-oxydables sous l'influence de la chaleur.

656. Le *plomb de chasse* est du plomb contenant un peu d'arsenic.

657. La *tôle plombée* est de la tôle enduite d'un alliage de plomb et d'étain.

XLV[e] LEÇON.

BISMUTH. — MERCURE.

Sommaire. — 658. Préparation et propriétés du *bismuth*. — 659 et 660. *Protoxyde de bismuth* et *acide bismuthique;* leur préparation et leurs caractères. — 661. Préparation du *sulfure de bismuth*. — 662. *Chlorure de bismuth ;* sa préparation et ses propriétés. — 663. Propriétés de l'*azotate de bismuth*. — 664. Remarque sur la *décomposition des sels de bismuth par l'eau*. — 665. Caractères distinctifs des *sels de bismuth*. — 666. Alliages de *bismuth et étain*, de *bismuth et plomb*. — 667. Traitement métallurgique du *mercure*. — 668. *Traitement d'Almaden*. — 669. Propriétés du mercure. — 669 *bis*. Préparation du *protoxyde de mercure*. — 670. Préparation du *bioxyde de mercure;* propriétés de ce composé. — 671. Préparation des *sulfures de mercure*. — 672. Préparation du *vermillon* ou *bisulfure rouge de mercure par voie humide*. — 673. *Protoiodure de mercure ;* sa préparation et ses caractères. — 674. *Deutoiodure de mercure ;* sa préparation et ses propriétés. — 675. Préparation et propriétés du *bichlorure de mercure* ou *sublimé corrosif*. — 676. Préparation et propriétés du *protochlorure de mercure*. — 677. Préparation et propriétés du *cyanure de mercure*. — 678. *Sulfate de bioxyde de mercure;* sa préparation et ses propriétés. — 679. *Azotate de bioxyde de mercure ;* sa preparation et ses proprietés. — 680. *Azotate de protoxyde de mercure;* sa préparation et ses propriétés. — 681. Caractères distinctifs des *sels mercuriels*. — 682. *Alliage de M. Brame* pour les machines électriques. — 683. *Alliage des dentistes*. — 684. Amalgames les plus importants. — Résumé.

BISMUTH.

Bi = 210 ou 2625 [1].

Ce n'est que depuis Stahl et Dufay que l'on sait que le *bismuth* est un métal particulier. Il paraît que les anciens le confondaient avec l'étain et le plomb.

Le bismuth est un métal bien moins important que la plupart

[1] C'est par erreur que l'équivalent du bismuth figure au tableau général de la page 17 du 1[er] volume avec le nombre 107.

des métaux qui nous ont occupé jusqu'à présent : néanmoins, il fait partie de certains alliages très-utiles, et il est la base de quelques médicaments d'un usage fréquent. A ce double titre il mérite notre attention.

658. **Préparation et propriétés du bismuth.** — Comme les espèces minérales du *bismuth* sont rares, et qu'au contraire le bismuth se présente fréquemment à l'état natif, on conçoit que son traitement métallurgique doit être très-simple. Il ne s'agit, en effet, que de séparer le métal de sa gangue. On y parvient en le chauffant dans des tuyaux de tôle ou de fonte, disposés dans un four, suivant une direction inclinée. Les deux extrémités de ces tuyaux sont closes ; la fermeture supérieure est mobile et permet l'introduction du minerai ; l'inférieure est percée d'un trou par où doit s'écouler le métal à mesure qu'il fond. Le métal fondu est recueilli dans des capsules chauffées, d'où il est versé dans des moules.

Le bismuth ainsi préparé contient du soufre, de l'arsenic et quelques métaux étrangers. On le purifie en le fondant avec $\frac{1}{10}$ de son poids d'azotate de potasse (nitre). Toutefois, il n'est chimiquement pur que lorsqu'il a été préparé avec du sous-azotate de bismuth et du flux noir fondus dans un creuset de terre.

Le bismuth est d'un blanc gris un peu rougeâtre ; sa structure est lamelleuse ; il cristallise en trémies pyramidales qui dérivent du cube ; les cristaux sont très-grands et magnifiquement irisés ; phénomène occasionné par une très-légère oxydation de la surface. On obtient de belles cristallisations en géodes d'un effet admirable, en laissant refroidir très-lentement plusieurs kilogrammes de métal fondu ; dès qu'il s'est formé une légère croûte solide à la surface du bain, on la perce à l'aide d'un charbon rouge, on fait écouler la portion encore liquide du métal, et enfin on enlève la croûte avec précaution. La pureté est une condition de réussite ; la présence d'un peu d'arsenic fait échouer l'opération.

Le bismuth a une densité égale à 9,8 ; il est très-friable, et on peut le pulvériser ; il fond à 264° ; il se ternit à l'air, s'oxyde par le grillage, et si la chaleur est suffisamment élevée, il brûle avec une flamme bleuâtre accompagnée de fumées jaunes.

Fondu, il est plus dense qu'à l'état solide ; aussi un morceau de bismuth surnage-t-il lorsqu'on le jette dans un bain du même métal. Nous verrons plus tard que d'autres métaux ont la même propriété.

Lorsque le bismuth passe de l'état fluide à l'état solide, il arrive souvent que sa masse se trouve brisée ou fendue par l'action du liquide intérieur, lequel est solidifié sous forme de globules qui montent à la surface. Ce phénomène n'a lieu qu'avec du bismuth rendu impur par du soufre, et les globules qui se forment sont du bismuth presque pur. (Scheuder.)

Plusieurs composés du bismuth sont isomorphes avec les composés correspondants de l'antimoine et de l'arsenic, corps, qui suivant G. Rose, sont très-rapprochés du bismuth par des rapports de cristallisation.

Cette circonstance permettrait de considérer le bismuth comme appartenant au groupe de l'azote, et à ce sujet nous rappelons ce que nous avons dit à propos de l'antimoine (614). Dans tous les cas, si l'on persistait à considérer le bismuth, comme un métal, on ne devrait pas oublier que dans une bonne classification des corps indécomposables, le bismuth devrait, avec l'antimoine et l'arsenic, établir la transition entre les métalloïdes et les métaux. (Dumas. Nickles.)

L'acide azotique attaque le bismuth facilement ; les autres acides ne l'attaquent qu'avec peine.

En se combinant avec l'oxygène, il donne naissance à deux oxydes distincts : le *protoxyde de bismuth* et l'*acide bismuthique.*

PROTOXYDE DE BISMUTH.

$BiO^3 = 234$ ou 2925.

659. **Protoxyde de bismuth, sa préparation et ses caractères.** — On prépare le protoxyde de bismuth en calcinant le métal ou son azotate ; ou bien encore en faisant bouillir dans une dissolution de potasse l'oxyde hydraté qui se forme, lorsqu'on décompose un sel soluble de bismuth par un excès d'ammoniaque.

Le *protoxyde de bismuth* anhydre est jaune, pulvérulent et fusible à la chaleur rouge. Lorsqu'il est fondu, il attaque les creusets encore plus facilement que ne le fait la litharge ; par le refroidissement, il prend l'aspect d'un verre jaune foncé.

Quelques chimistes représentent cet oxyde par la formule BiO, et par l'équivalent = 78,953 ou 986,92 ; ils attribuent par conséquent à l'équivalent de ce métal une valeur de deux tiers moindre que celle que nous avons adoptée plus haut. Mais de

cette manière on ne se rend pas compte de l'isomorphisme de certaines combinaisons bismuthiques avec d'autres composés dont la formule est définitivement arrêtée.

ACIDE BISMUTHIQUE.

$BiO^5 = 250$ ou 3125.

660. **Acide bismuthique, sa préparation et ses caractères.** — Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse, tenant en suspension du protoxyde de bismuth, on obtient l'*acide bismuthique*. Ce composé a l'aspect d'une poudre rouge clair : il est décomposable à 100° et inattaquable par l'acide azotique.

Sous l'influence de la chaleur, il perd une partie de son oxygène, et passe à l'état d'oxyde salin BiO^3,BiO^5.

Les bismuthates, corps très-peu importants d'ailleurs, ont été fort peu étudiés jusqu'à présent.

SULFURE DE BISMUTH.

$BiS^3 = 258$ ou 3225.

661. **Préparation du sulfure de bismuth.** — On prépare directement le *sulfure de bismuth* en fondant un mélange de soufre et de bismuth pulvérisé. Comme un peu de métal échappe à la sulfuration, on fondra ce nouveau produit avec une autre portion de soufre. On a ainsi un culot de sulfure de bismuth à texture cristalline, dont la composition est la même que celle du sulfure naturel, qui est isomorphe avec le sulfure d'antimoine. Le sulfure de bismuth artificiel est employé dans la médecine.

CHLORURE DE BISMUTH.

$BiCl^3 = 316,50$ ou 3956,25.

662. **Chlorure de bismuth, sa préparation et ses propriétés.** — Le bismuth, ainsi que la plupart des autres métaux, se combine directement avec le chlore, et forme le *chlorure de bismuth*. Cette substance est blanche, fusible et déliquescente.

On peut l'obtenir hydraté en évaporant une dissolution de bismuth dans l'eau régale.

Le chlorure de bismuth est décomposé par un excès d'eau, passe à l'état d'oxychlorure hydraté, et donne naissance à de l'acide chlorhydrique.

Voici l'équation qui rend compte de cette transformation :

$$3BiCl^3 + 12HO = 6HCl + \underbrace{[BiCl^3,(BiO^3,3HO)^2]}_{\text{Oxychlorure de bismuth.}}$$

Cet oxychlorure est employé comme *blanc de fard*, et porte le nom de *blanc de perle*. Il est principalement approprié à la fabrication de la cire blanche à cacheter, dont l'aspect sera modifié ensuite par certaines matières colorantes.

SELS DE BISMUTH.

AZOTATE DE BISMUTH.

$BiO^3,3AzO^5 + 3aq = 423$ ou $5287,5$.

663. **Propriétés de l'azotate de bismuth.** — Ce sel se présente sous forme de gros cristaux incolores et déliquescents. Il est soluble sans décomposition apparente dans une petite quantité d'eau ; mais il se décompose si l'eau est en excès. Le produit de la décomposition est un *sous-azotate*, dont la composition varie selon la quantité d'eau que l'on a fait intervenir ; ce sous-sel peut même passer à l'état de simple oxyde si on le lave pendant longtemps avec de l'eau bouillante. Le sous-azotate de bismuth est employé, sous le nom de *blanc de fard*, pour blanchir la peau ; mais comme il est très-impressionnable à l'action de l'hydrogène sulfuré, il en résulte que les personnes qui en font usage s'exposent à avoir une teinte blafarde ; d'ailleurs, l'emploi fréquent d'un pareil fard flétrit la peau et la vieillit avant le temps. Le sous-acétate de bismuth peut être employé, ainsi que l'oxychlorure, à la fabrication de la cire blanche à cacheter. On le prépare en dissolvant le métal dans de l'acide azotique.

664. **Remarque sur la décomposition des sels de bismuth par l'eau.** — Tous les sels solubles de bismuth sont décomposés par un excès d'eau, mais cette propriété ne leur est pas particulière ; elle est commune, au contraire, à la plupart des sels dont un des principes immédiats est doué d'une faible énergie chimique. Ainsi, on la trouve non-seulement dans les

sels de bismuth, mais encore dans ceux d'étain et d'antimoine, à cause que les oxydes de ces métaux sont des bases faibles. On en a aussi un exemple dans le savon, qui est un sel à acide très-peu énergique : toute dissolution liquide de ce corps devient opalescente si on l'étend avec beaucoup d'eau. Ces faits sont une preuve de l'*indifférence chimique* de l'eau : ce liquide joue tantôt le rôle d'acide, tantôt celui de base. Pour le cas spécial de l'azotate de bismuth, il se forme à la fois un sous-sel insoluble et un sel acide qui reste dissous : or, ce dernier est combiné avec une quantité d'eau équivalente à l'oxyde qu'il a perdu. Il est donc évident que l'acide s'est partagé entre deux corps qui jouent à son égard le même rôle ; dans ce cas, l'eau fonctionne comme une base. Dans la décomposition du savon, c'est une portion de la base alcaline qui devient libre ; mais, en se séparant de son acide, elle passe à l'état d'hydrate : ici l'eau fonctionne comme un acide.

665. **Caractères distinctifs des sels de bismuth.** — La décomposition des sels solubles de bismuth par un excès d'eau, et la mise en liberté d'un sous-sel blanc et insoluble qui rend la dissolution plus ou moins laiteuse, peuvent servir à caractériser les sels qui renferment de ce métal ; les dissolutions antimoniques seulement pourraient occasionner une confusion, car elles se comportent de la même manière ; mais si l'on verse un peu d'acide azotique sur le précipité produit par l'eau, le précipité disparaîtra s'il provient d'une dissolution bismuthique ; il ne disparaîtra pas s'il provient d'une dissolution antimoniale. Au surplus, l'hydrogène sulfuré précipite en jaune orange ces dernières dissolutions, et en noir celles qui renferment du bismuth.

ALLIAGES DU BISMUTH.

666. **Alliages de bismuth et étain, de bismuth et plomb.** — Les alliages les plus intéressants du bismuth sont ceux que ce métal forme avec le plomb et l'étain. Ils sont remarquables par leur grande fusibilité. Voici le point de fusion de chacun des trois métaux, et celui de leurs alliages, préparés suivant les proportions données par Darcet :

BISMUTH fusible à 264°.	ÉTAIN fusible à 228°.	PLOMB fusible à 335°.	POINT DE FUSION de l'alliage.
5	2	3	+ 91°,6
2	1	1	+ 93°,0
8	3	5	+ 94°,5
5	3	2	+ 99°,0

Ces alliages fondent tous dans l'eau bouillante. On les emploie principalement pour clicher les médailles, et, dans les laboratoires comme *bain à haute température.*

Bien que ces alliages portent le nom de Darcet, ils n'ont pas moins une origine bien ancienne. Celui qui fond à 99° fut découvert par Newton.

M. Wood a fait connaître un alliage, qui, sous le rapport de ses composants, ne diffère des alliages précédents que par un peu de cadmium, mais il s'en éloigne par son point de fusion, qui est entre 66° et 71°.

Il renferme :

Cadmium..............	1 à 2
Étain..................	2
Plomb..................	4
Bismuth................	7 à 8

MERCURE.

Hg = 100 ou 1250.

Ce métal a beaucoup exercé l'activité des alchimistes : ils le considéraient comme de l'argent *à l'état imparfait :* pour eux, il était le principe de tous les métaux et de tous les corps solides et fixes.

Il n'existe en Europe que deux mines considérables de mercure : celle d'Almaden, en Espagne, qui en fournit à elle seule 1,100,000 kilogrammes tous les ans, c'est-à-dire les 11/13[es] de la production totale, et celle d'Idria, en Illyrie, qui n'en fournit que 175,000 kilogrammes. Dans ces deux localités, le mercure est à l'état de sulfure (cinabre); on en trouve aussi, mais fort peu, à l'état natif. En général, celui-ci est très-peu abondant, et nulle part il ne suffit à une grande exploitation.

667. **Traitement métallurgique du mercure.**—Le traitement métallurgique du mercure est extrêmement simple. A Almaden, aussi bien qu'à Idria, il consiste en un grillage du minerai sous l'influence d'un courant d'air. Le soufre s'oxyde et passe à l'état d'acide sulfureux; le mercure est ramené à l'état

26.

métallique. Le four est disposé de telle sorte que le métal va se réunir dans des chambres de condensation ; le gaz sulfureux s'échappe dans l'air, et la gangue reste dans le four.

Dans quelques petites exploitations, comme celle de Bavière (duché de Deux-Ponts), on ne grille pas le minerai dont la gangue est calcaire, mais on le distille dans des cornues. Alors le soufre du minerai se combine avec les deux éléments de la chaux (calcium et oxygène), donne naissance à du sulfure de calcium et à du sulfate de chaux, tandis que le mercure devient libre et distille. Voici l'équation qui rend compte de ces phénomènes.

$$\underbrace{4HgS}_{\text{Cinabre.}} + \underbrace{4CaO}_{\text{Chaux.}} = \underbrace{3CaS}_{\text{Sulfure de calcium.}} + \underbrace{CaO,SO^3}_{\text{Sulfate de chaux.}} + \underbrace{4Hg}_{\text{Mercure.}}$$

668. [**Traitement d'Almaden.** — Le mercure est un métal dont l'usage est trop généralisé et trop important pour que nous nous contentions de ces simples notions sur son exploitation ; il faut au moins que nous ayons une idée plus précise de ce que l'on fait dans les usines d'Almaden, qui sont les plus considérables de l'Europe. La coupe verticale représentée par la figure 180 facilitera notre tâche.

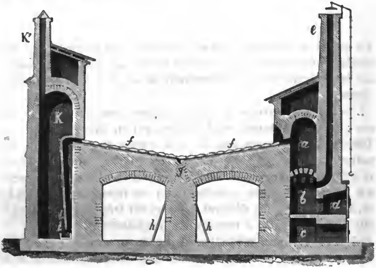


Fig. 180. — Traitement métallurgique du mercure à Almaden.

La partie où sont comprises les lettres *a*, *b*, *c* est un fourneau

prismatique divisé en trois compartiments : *b* est le foyer, *c* le cendrier, *a* l'espace où l'on charge le minerai sur une sole percée d'ouvertures; *e*, une cheminée par où s'échappe une partie de la fumée; *d* est la porte par où l'on introduit les broussailles qui servent de combustible. A la partie supérieure et latérale du fourneau se trouvent engagées six rangées d'*aludels* [1], placées sur deux plans inclinés en sens contraire. Les aludels sont emboîtés les uns dans les autres; leurs jointures, aussi bien que les extrémités des rangées, sont lutées avec de l'argile, de façon qu'elles forment un conduit continu, dont un bout communique avec le fourneau, l'autre avec la chambre de condensation *k*.

Supposons que l'on mette le feu dans le fourneau. La chaleur qui arrive au minerai à travers la voûte qui sépare les deux espaces *a*, *b*, et l'air qui passe par les ouvertures de cette voûte, décomposent le sulfure de mercure; il se forme du gaz acide sulfureux et de la vapeur métallique; ce mélange pénètre dans les aludels et de là dans la chambre de condensation *k*. La portion de vapeur métallique, qui se condense dans les aludels, se rend en *g*, où elle trouve des ouvertures qui lui permettent d'atteindre les bassins de réception en parcourant les deux tuyaux *h*, *h*. La portion de vapeur qui a traversé va se condenser dans la chambre *k*, où la cloison *l* la force à descendre jusqu'à la surface de l'eau, qui se trouve dans une bâche *i*. Ce qui échappe à la bâche va se condenser finalement en *k'*; la portion qui s'élève dans l'atmosphère avec le gaz acide sulfureux n'est que très-peu de chose.

Si, par la pensée, on remplace les aludels par une série de chambres de condensation, communiquant ensemble par des ouvertures pratiquées alternativement en haut et en bas, on aura une idée approximative des appareils d'Idria.

Le mercure est, dans tous les cas, filtré à travers des toiles de coutil, puis renfermé dans des bouteilles de fer forgé pour être livré au commerce.]

669. Propriétés du mercure. — Ce métal est liquide à la température ordinaire; il se solidifie à — 40°, et, dans cet état, il prend rang entre l'étain et le plomb pour la ténacité, la ductilité et la malléabilité. A 0°, sa densité est de 13,596. Il entre en ébullition à 350° du thermomètre à air. La densité de sa vapeur est 6,976. La force élastique de sa vapeur est très-faible : à 100°

[1] Un *aludel* est un vase en forme de poire, ouvert par chaque bout.

elle est à peine d'un demi-millimètre ; au-dessous de 0°, elle est presque insensible.

La lumière électrique qui émane du mercure change considérablement la couleur des corps qu'elle éclaire. Ainsi les cristaux verts du sulfate de fer paraissent bleus; le bichromate de potasse qui est orange-rouge, devient jaune, le prussiate rouge de potasse devient orange, la dissolution rose de chlorure de cobalt devient d'un brun sale, la dissolution concentrée d'azotate de chrome, qui est rouge à la lumière solaire, devient d'un vert sombre, le phosphore rouge prend une sombre apparence métallique, l'or ressemble à du laiton, et le deutoiodure de mercure qui est si remarquable par sa belle couleur écarlate, acquiert une couleur brune très-brillante. (Gladston.)

Les personnes qui manient souvent le mercure ou qui en respirent habituellement les vapeurs sont exposées à un tremblement et à une salivation abondante; les anciens le savaient, car Pline dit que le mercure *est un poison de toute sorte de choses.*

Le mercure exposé à l'air, dans un milieu tranquille et pendant l'hiver, ne s'altère pas d'une manière appréciable; mais il n'en est plus de même s'il est souvent agité, et surtout pendant l'été; cela explique pourquoi, dans les laboratoires, le mercure de la cuve prend un aspect terne; c'est qu'à la longue ce métal, lorsqu'il est souvent agité, absorbe de l'oxygène; l'oxyde vient nager à la surface sous la forme d'une poussière grise [1]. Le mercure qui adhère au verre ou à la porcelaine, et qui, projeté sur un plan horizontal, ne se divise pas en globules parfaitement sphériques, est impur; dans ce cas, on dit qu'il fait la *queue.*

La distillation n'est pas un moyen suffisant pour purifier le mercure impur, car une certaine portion des matières étrangères est entraînée par la vapeur. Lorsque le métal ne renferme que son propre oxyde, on le purifie en le laissant en contact, pendant quelques jours, avec de l'acide sulfurique concentré et en l'agitant souvent. Quand il renferme des métaux étrangers, tels que le plomb, le zinc, etc., etc., on le met en contact avec de l'acide azotique ordinaire, mêlé à deux fois son volume d'eau, et on le chauffe sans dépasser une température de 60°. L'action de l'acide doit durer au moins 24 heures, et l'on doit souvent

[1] On nettoie le mercure de la cuve à l'aide d'un gros tube de verre bien sec qu'on promène horizontalement sur la surface du métal, en le faisant rouler entre les doigts. L'oxyde y adhère, et le métal devient brillant.

agiter la masse. Voici ce qui a lieu : une partie du mercure passe à l'état d'azotate de protoxyde ; ce sel, à la faveur de l'excès d'acide, réagit sur les métaux étrangers, qui se dissolvent à leur tour. On enlève le liquide, on lave le mercure à grande eau, on le sèche avec du papier sans colle, puis on le transporte sous une cloche où doivent se trouver de l'acide sulfurique et de la chaux vive.

La facile oxydation du mercure, sous l'influence d'une température élevée, rend quelquefois fautive la lecture des baromètres. On sait que le mercure destiné à la fabrication de ces instruments doit être dépourvu d'air. A cet effet, on le fait bouillir par portions successives dans le tube barométrique même : or, il peut arriver qu'il se forme un peu d'oxyde ; le métal acquiert alors la propriété de mouiller le verre, sa surface ne présente plus un ménisque convexe et s'aplanit. On conçoit que dans de pareilles circonstances, l'instrument donne des indications inexactes.

Les métalloïdes des deux premiers groupes se combinent directement avec le mercure; aussi ne peut-on pas mettre le chlore en contact avec ce métal, comme on le fait pour tous les autres gaz.

Les acides sulfurique et azotique attaquent le mercure et l'oxydent aux dépens d'une partie de leur oxygène. Le premier de ces deux acides n'agit qu'à chaud, le second agit à froid. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas sensiblement, mais il l'attaque lorsqu'il est à l'état gazeux et mêlé à de l'air : il se forme alors de l'eau et du chlorure de mercure.

Ce métal donne naissance à deux oxydes : le *protoxyde* et le *bioxyde*.

PROTOXYDE DE MERCURE.

$Hg^2O = 208$ ou 2600.

669 *bis*. **Propriétés du protoxyde de mercure.** — Si l'on met un excès d'acide azotique étendu en contact avec du mercure, on obtient de l'azotate de protoxyde de mercure. En versant de la potasse sur une dissolution de ce sel, on met en liberté le protoxyde sous la forme d'une matière brune et pulvérulente. Cet oxyde est très-peu stable et passe aussitôt à l'état de bioxyde, en abandonnant du mercure métallique; de sorte que l'on peut dire qu'il n'existe à l'état isolé que transitoire-

ment. Toutefois, grâce à l'analyse de ses combinaisons salines, on en connaît exactement la composition, qui est représentée par :

Mercure	96,16
Oxygène	3,84
	100,00

BIOXYDE DE MERCURE.

$HgO = 108$ ou 1350.

670. **Préparation du bioxyde de mercure ; propriétés de ce composé.** — Si, au lieu de dissoudre à froid le mercure dans de l'acide azotique faible, on le dissout dans ce même acide concentré et chaud, on obtient l'*azotate de bioxyde de mercure*. La dissolution de ce sel, traitée par la potasse, dépose le bioxyde sous forme de poudre jaune.

Le *bioxyde de mercure* ordinaire, qui porte le nom de *précipité rouge*, est préparé par la décomposition ignée de l'azotate. On peut aussi l'obtenir en faisant bouillir pendant longtemps le mercure en présence de l'air.

C'est ainsi que les alchimistes se procuraient cette substance; et comme ils ne pouvaient se rendre compte de son mode de formation, ils l'appelaient *précipité per se*.

Bien que le bioxyde de mercure ait toujours la même composition, néanmoins son aspect varie selon son mode de préparation. Le *précipité per se* est violacé; le bioxyde obtenu par la calcination ménagée de l'azotate est rouge-briqueté; préparé par voie humide, il est jaune : les deux premiers ont l'aspect cristallin, le dernier est amorphe, et forme directement des combinaisons qu'on ne pourrait pas obtenir avec les deux autres [1].

[1] Tandis que l'oxyde jaune se combine facilement avec l'ammoniaque, l'oxyde rouge ne s'y combine qu'avec une extrême lenteur. Ce composé est remarquable par suite de sa faculté basique. Si l'on traite l'oxyde jaune de mercure par un grand excès d'ammoniaque, si on le lave ensuite très-rapidement, et qu'on le dessèche dans l'obscurité, en le mettant sous une cloche avec des fragments de chaux vive, on obtiendra ainsi de l'*oxyde ammonio-mercurique*. (MILLON).

Cette substance est une base énergique, forme des sels bien caractérisés, absorbe avidement l'acide carbonique, et chasse l'ammoniaque des sels ammoniacaux.

Voici comment cette base prend naissance :

$$\underbrace{4HgO}_{\text{Bioxyde de mercure.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{[(HgO)^3,HgH^2Az + 3HO]}_{\text{Oxyde ammonio-mercurique hydraté.}}$$

C'est une combinaison de bioxyde de mercure et d'ammoniaque, dont le tiers de l'hydrogène a été remplacé par du mercure métallique.

Le bioxyde de mercure renferme :

Mercure.................	92,60
Oxygène	7,40
	100,00

Il se décompose vers 400° en ses éléments ; de sorte que, entre le point où le métal s'oxyde et celui où il se réduit, il y a à peine une différence de 50 degrés.

Le bioxyde de mercure préparé par voie sèche ou par voie humide se dissout dans 20 à 30,000 fois son poids d'eau. La dissolution n'agit pas sur le tournesol, mais un peu d'eau salée y manifeste une réaction alcaline intense. (Bineau.)

Exposé à la lumière directe, il ne s'altère pas sensiblement ; il noircit, au contraire, s'il est renfermé hermétiquement dans un tube de verre et suspendu dans une dissolution de sulfate de cuivre ammoniacal. La lumière bleue réduit donc le bioxyde de mercure. (Hunt.)

Ce composé est employé comme médicament ; on s'en sert aussi pour préserver de la putréfaction certains liquides de nature végétale. On sait qu'une infusion aqueuse d'une plante quelconque, abandonnée à elle-même, finit par moisir et par se corrompre ; mais si cette infusion est mise en contact, pendant quelque temps, avec du bioxyde de mercure, elle devient inaltérable. C'est ainsi que l'on pourrait préserver l'encre ordinaire contre la moisissure.

SULFURES DE MERCURE.

Protosulfure	$Hg^2S = 216$ ou 2700.
Bisulfure	$Hg\ S = 116$ ou 1450.

671. **Préparation des sulfures de mercure.** — Le *protosulfure de mercure* est aussi instable que le protoxyde. Lorsque la dissolution d'un sel de cette base est soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, il s'y forme un dépôt noir de protosulfure de mercure dont la composition correspond à celle du protoxyde. Cette substance est bientôt altérée par la lumière, par la chaleur et même par la simple pression.

Il n'en est pas ainsi du *bisulfure*. On obtient ce produit en décomposant, par le même moyen, un sel à base de bioxyde de mercure. Il est noir, amorphe et beaucoup plus stable.

Il est composé :

de Mercure	86,21
de Soufre...............	13,79
	100,00

Chauffé dans des ballons à col ouvert, il se volatilise et va se condenser dans les parties froides du récipient, sous forme de cristaux rouges violets. Dans cet état, il porte le nom de *cinabre*, et il est pareil à celui que l'on trouve dans la nature, souvent en masses compactes, et quelquefois en beaux cristaux transparents rouges dérivant d'un rhomboèdre de 71°.

Le bisulfure de mercure est donc tantôt noir et amorphe, tantôt rouge et cristallin. C'est sous cette dernière forme qu'on l'emploie ordinairement [1]. La variété rouge ou le cinabre, se volatilise à une température élevée sans se décomposer ; mais il en est autrement si on le chauffe à l'air ; son soufre passe à l'état d'acide sulfureux, et le métal devient libre. C'est sur cette propriété qu'est fondé le traitement métallurgique du minerai de mercure. La densité du cinabre naturel est 8,1 ; celle du cinabre artificiel descend quelquefois jusqu'à 7,65 [2].

Le cinabre jouit des propriétés optiques du quartz : on l'a déjà trouvé *lévogire* ; d'après toutes les probabilités on en trouvera aussi de *dextrogire*. Son pouvoir rotatoire est de 15 à 17 fois plus considérable que celui du quartz. Ces deux corps cristallisent dans le même système. (Descloizeau.)

Pendant longtemps la préparation du bisulfure rouge de mercure a été le secret des Hollandais. Ils le tenaient de l'Espagne, qui le devait aux Arabes. Ce secret fut divulgué à la suite de l'invasion des armées françaises en Hollande.

672. **Préparation du vermillon ou bisulfure rouge de mercure par voie humide.** — Il existe une variété de cinabre, connue sous le nom de *vermillon*, que les Européens ne savent pas encore préparer aussi bien que les Chinois. Ce qui rend remarquable le vermillon de Chine, c'est sa résistance à l'action prolongée de la lumière. Aussi est-il préféré par les peintres.

[1] L'*éthiops minéral* des pharmaciens est du bisulfure de mercure, obtenu en broyant un mélange de soufre et de mercure dans des proportions convenables.

[2] On a observé que les cinabres préparés depuis longtemps ont une densité moindre que ceux dont la préparation est plus récente. (Voir nos recherches faites en commun avec M. Durocher, sur l'association de l'argent aux minéraux métalliques. *Annales des mines*, t. XVII, p. 296.)

Le *vermillon* est préparé par la voie humide. On triture, pendant plusieurs heures, un mélange de 300 parties de mercure et de 114 parties de soufre; on le délaie dans 400 parties d'eau tenant en dissolution 75 parties de potasse. Si cette masse reste exposée à une température de 50° pendant plusieurs heures, de noire qu'elle était elle deviendra rouge. On réunit le dépôt sur un filtre, on le lave et on le sèche.

Le vermillon du commerce est quelquefois falsifié avec du minium, du colcothar ou de la brique pilée. On découvre la fraude en en faisant chauffer un peu, soit dans une petite fiole, soit dans un têt : tout ce qui est sulfure de mercure se volatilise ou se sublime, tandis que les matières introduites par fraude restent.

COMBINAISONS HALOGÉNIQUES DU MERCURE

PROTOIODURE DE MERCURE.

$Hg^2I = 327$ ou $4087,75$.

673. **Protoiodure de mercure : préparation et caractères.** — Lorsqu'on mêle deux dissolutions, l'une d'un sel à base de protoxyde de mercure, l'autre d'iodure de potassium, on obtient un précipité vert sale de *protoiodure de mercure*, qui n'est jamais pur, et quelquefois même il renferme du deutoiodure, et du mercure libre. Comme cette substance est employée dans la médecine, il faut s'assurer de sa pureté; aussi vaut-il mieux la préparer par voie directe que par double décomposition. Or, pour cela on triture ensemble dans l'alcool 100 parties de mercure et 62 parties d'iode, jusqu'à ce que le métal ait entièrement disparu, et que le mélange ait pris la forme d'une poudre vert jaunâtre, que l'on sèche et que l'on conserve dans l'obscurité.

Ce corps, chauffé brusquement, se volatilise sans se décomposer; au contraire, chauffé très-lentement, il abandonne la moitié de son métal et passe à l'état de deutoiodure.

Il renferme :

Mercure..................	61,16
Iode.....................	38,84
	100,00

DEUTOIODURE DE MERCURE.

$HgI = 227$ ou $2837,75$.

674. **Deutoiodure de mercure : préparation et propriétés.** — Le procédé par double décomposition est très-convenable pour préparer le *deutoiodure de mercure*. Il va sans dire que, dans ce cas, il faut se servir d'un sel mercuriel à base de bioxyde. Le deutoiodure de mercure obtenu par précipitation est amorphe et d'une couleur rouge magnifique.

Il est composé :

de Mercure..............	44,05
d'Iode..................	55,95
	100,00

On peut l'obtenir sous forme cristalline, en le dissolvant à chaud dans une solution d'iodure de potassium ou de sel marin, et en laissant refroidir la liqueur.

On peut aussi se procurer le deutoiodure de mercure par trituration. Préparé de la sorte, il offre plus de stabilité aux actions photogéniques que lorsqu'il est obtenu par double décomposition. M. Hunt en a exposé pendant dix ans à la lumière diffuse sans que la couleur ait changé. Ce physicien a également remarqué que ce composé, hermétiquement fermé dans un tube de verre et exposé aux rayons simples, n'était altéré que par ceux qui étaient bleus ou rouges.

Le deutoiodure de mercure, soumis à l'action de la chaleur, devient jaune, et on peut, par la sublimation, l'obtenir en cristaux de cette couleur. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que la modification jaune passe au rouge avec une extrême facilité : il suffit de rompre un cristal jaune, pour qu'au point de rupture apparaisse la couleur rouge, qui s'étend au cristal entier. Si l'on écrase du deutoiodure jaune, il devient rouge en dégageant de la chaleur (Weber); si, d'après M. Selmi, on fait cristalliser lentement une dissolution alcoolique de ce corps, on obtient encore la modification rouge; enfin, le temps seul suffit pour opérer ce changement. Il en est du deutoiodure de mercure comme du bioxyde et du bisulfure. Tous ces composés peuvent exister sous deux états moléculaires différents : nous avons vu, en effet, le bioxyde de mercure, tantôt rouge violet, tantôt jaune orange; nous avons vu un bisulfure rouge et un bisulfure

noir : le deutoiodure est quelquefois rouge, quelquefois jaune; de plus, il est dimorphe, car dans le premier état il appartient au 2e système cristallin, dans le second au 4e. (Frankheim.)

On a cru pendant longtemps que le deutoiodure de mercure ne pouvait pas servir comme couleur. Mais en Angleterre on est parvenu à le fixer sur le coton d'une manière assez durable.

En Allemagne, on s'en sert pour la peinture à l'aquarelle et à l'huile. Sa nuance se prête parfaitement à la formation de l'écarlate; ce que ne font pas le cinabre et le minium.

Les combinaisons de l'iode avec le mercure sont employées dans la médecine, particulièrement pour combattre les maladies scrofuleuses.

BICHLORURE DE MERCURE.

$HgCl = 135,50$ ou $1693,75$.

675. **Préparation et propriétés du bichlorure de mercure, ou sublimé corrosif.** — On prépare le *bichlorure de mercure* en distillant un mélange de parties égales de sulfate de bioxyde de mercure et de chlorure de sodium, avec un peu de bioxyde de manganèse, qui ne doit pas être moins de $\frac{1}{10}$ de la masse totale. Sous l'influence de la chaleur, et en vertu des lois de Berthollet, les deux sels échangent leurs principes; il se forme du bichlorure de mercure qui se sublime et du sulfate de soude qui reste.

$$\underbrace{HgO,SO^3}_{\text{Sulfate de mercure.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} = \underbrace{NaO,SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{HgCl}_{\text{Bichlorure de mercure.}}$$

Comme il peut arriver que le sulfate de bioxyde de mercure renferme un peu de sulfate de protoxyde, ce qui donnerait lieu à la formation de protochlorure, on ajoute, au principal mélange, un peu de manganèse, pour qu'au moyen de l'oxygène que ce corps dégagera pendant la sublimation, le protoxyde passe à l'état de bioxyde.

En Angleterre on préfère la méthode directe. On fait arriver du chlore sec sur du mercure chaud : les deux éléments se combinent, en dégageant de la lumière.

Le bichlorure de mercure, obtenu par sublimation, se présente sous la forme d'octaèdres rectangulaires incolores, ayant une densité de 6,5. Il a une saveur styptique et fort désagréa-

ble ; il est très-soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il cristallise dans ce dernier liquide en prismes droits à base rhomboïdale. L'eau à 10° en dissout $\frac{1}{15}$ de son poids (= 6,57 p. 100), à 100°, un peu plus de la moitié (= 54 p. 100). Il fond environ à 265°, et bout vers 295°. La densité de sa vapeur est 9,42.

Le bichlorure de mercure renferme :

Mercure	73,81
Chlore	26,19
	100,00

Les alcalis font naître, dans sa dissolution aqueuse, un précipité de bioxyde jaune de mercure. Si les alcalis ne sont pas en excès, le précipité est un oxychlorure. Lorsqu'au lieu d'alcalis fixes on se sert d'ammoniaque, on a un dépôt blanc, résultat d'une réaction entre l'ammoniaque et l'oxyde de mercure, qu'on suppose s'être formé tout d'abord. La composition de cette matière blanche est représentée par la formule [$(HgCl)^3, HgAzH^2$]. Elle peut être considérée comme une combinaison de bichlorure et d'amidure de mercure. En expliquant la réaction qui détermine la formation de ce corps, on comprendra la signification du mot *amidure*. Supposons que l'ammoniaque agisse sur le bichlorure de mercure à la manière des alcalis fixes (potasse, soude), et qu'elle mette en liberté de l'oxyde de ce métal : admettons, en outre, qu'un équivalent d'oxyde, à l'*état naissant*, agisse sur un équivalent d'ammoniaque : il arrivera que l'oxyde de mercure sera réduit par une portion de l'hydrogène de l'ammoniaque ; il se formera de l'eau, et le métal se combinera avec l'ammoniaque appauvrie d'un tiers de son hydrogène ; en d'autres termes, une molécule de mercure prend la place d'une molécule d'hydrogène. Les composés provenant d'un pareil mode de formation sont appelés *amidures*, parce qu'on est convenu de nommer *amidogène* l'ammoniaque, lorsqu'elle est privée du tiers de son hydrogène.

Voici comment on peut représenter, par des formules, la formation de l'amidure de mercure, et implicitement celle du corps hypothétique, dit *amidogène*.

$$\underbrace{HgO}_{\text{Bioxyde de mercure.}} + \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{HgH^2Az}_{\text{Amidure de mercure.}}$$

Amidure de mercure = { Hg = Mercure. ; H^2Az = Amidogene. }

Si l'on combine, par la pensée, une molécule de cet amidure

avec 3 molécules de bichlorure de mercure, on aura ainsi la matière blanche à laquelle donne naissance l'ammoniaque en agissant sur un grand excès de bichlorure mercuriel[1].

On profite de la sensibilité de cette réaction pour découvrir des traces d'ammoniaque libre dans l'eau. Que l'on ait deux bocaux contenant chacun 4 litres d'eau distillée, et, qu'à l'aide d'une pipette on laisse tomber dans l'un d'eux une goutte d'ammoniaque, puis qu'on introduise dans les deux une certaine quantité de bichlorure de mercure ; au bout de quelques instants, on verra l'eau où se trouve l'ammoniaque devenir opalescente, tandis que l'autre restera limpide.

En remplaçant le bichlorure par le protonitrate de mercure on obtient une réaction plus prompte. Le liquide au lieu de devenir opalescent devient grisâtre.

Le sublimé corrosif peut également servir de réactif pour découvrir de petites quantités d'albumine dans les liquides animaux. La réaction consiste encore dans la formation d'un dépôt blanc insoluble. On a longuement discuté sur la nature de ce dépôt. Les uns y voient du bichlorure, d'autres du protochlorure, d'autres du bioxyde, tous de l'albumine. Dans chacune de ces affirmations, il y a pourtant quelque chose de vrai. Le chimiste qui analyse le précipité peu de temps après qu'il s'est opéré, et sans trop le laver, y trouve du bichlorure ; pour celui qui, par excès de soin, le soumet, avant de l'analyser, à de longs lavages, c'est du bioxyde ; ce sera du protochlorure pour l'opérateur qui, sans trop le laver, ne s'en occupe que longtemps après sa formation, ce qui prouve que le bichlorure de mercure se combine tout d'abord avec l'albumine ; à la longue, celle-ci le réduit à l'état de protochlorure, et, avec le concours d'un grand excès d'eau, elle peut même le faire passer à l'état de bioxyde.

Quoi qu'il en soit, l'albumine ou blanc d'œuf est l'antidote le plus sûr contre les empoisonnements par le sublimé corrosif, puisqu'elle amène cette substance à l'état insoluble.

Maintenant que nous avons indiqué le remède, nous signalerons les circonstances où l'on peut, sans s'en douter, donner naissance au poison.

1 Sous le nom de *précipité blanc*, on confond les différents composés qu'engendre l'ammoniaque, lorsque, dans des circonstances différentes, elle est mise en contact avec le bichlorure de mercure. Ainsi, en versant, par exemple, une dissolution de bichlorure dans de l'ammoniaque, on obtient le *chloramidure de mercure* = $HgCl,HgH^2Az$; en versant l'ammoniaque dans le bichlorure, on obtient le *chloramidure de mercure* = $[(HgCl)^3,HgH^2Az]$.

Si l'on agite du bioxyde de mercure jaune avec une dissolution de sel ammoniac, il se forme du bichlorure de mercure ; en effet, la liqueur filtrée devient opalescente si l'on y verse un peu d'ammoniaque.

M. Mialhe a trouvé que du mercure laissé en contact, pendant quelque temps, avec du sel ammoniac, produit du sublimé corrosif.

En présence de ces faits, on serait tenté de se demander si l'action thérapeutique du mercure, à l'état de métal, ne tiendrait pas à la petite quantité de sublimé corrosif qui se formerait par l'action que les chlorures de l'économie exerceraient sur le métal lui-même. Il est remarquable que les exhalaisons du mercure soient plus dangereuses sur mer que partout ailleurs. Pour combattre certaines maladies, on a l'habitude, en Hollande, de boire de l'eau qui a bouilli avec du mercure. Les effets de ce singulier remède ne seraient-ils pas dus à l'action que les chlorures de l'eau naturelle auraient exercée sur le métal ? Nous verrons bientôt comment le bichlorure de mercure peut naître d'autres réactions.

M. Rose a indiqué une expérience de cours qui est très-intéressante. On a un flacon d'où se dégagent des torrents d'hydrogène en vertu de l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc. Si l'on introduit dans ce flacon une dissolution de sublimé corrosif, le dégagement de l'hydrogène s'arrête et le zinc s'amalgame.

Il est très-curieux de voir l'hydrogène céder son chlore au zinc pour le reprendre au mercure.

Le sublimé corrosif est employé à la conservation des matières animales, qu'il durcit peu à peu, probablement parce qu'il y rencontre de l'albumine. Il sert aussi, peut-être pour le même motif, à préserver le bois de la pourriture sèche [1].

Ces applications ont heureusement perdu de leur importance depuis les découvertes de M. Boucherie et de M. Gannal. Ces expérimentateurs conservent le bois et les tissus animaux au moyen d'injections faites avec des dissolutions salines très-inoffensives ; ils rendent par cela inutile l'emploi d'une substance toujours dangereuse à manier.

Les meubles de bois qui ont été mouillés avec une dissolution alcoolique de sublimé corrosif, ne sont presque pas envahis par

[1] Cette sorte d'altération du bois est occasionnée par un champignon qui envahit les parties intérieures de la fibre ligneuse. Dans quelques usines on a vu, dans l'espace de 50 à 60 jours, des piliers mis hors de service par la pourriture sèche.

les punaises ; les plantes sèches que l'on a plongées dans une dissolution aqueuse de cette même substance ne sont plus rongées par les insectes. C'est ainsi que l'on conserve les herbiers. Enfin, le sublimé corrosif est employé dans la médecine pour combattre les maladies syphilitiques.

On conserve très-bien dans des lieux humides des étiquettes de papier, lorsque au préalable on les a trempées dans une légère dissolution de bichlorure de mercure, et qu'on a ajouté un peu de bioxyde de ce même métal à la colle qui sert à les faire adhérer au verre.

PROTOCHLORURE DE MERCURE.

$Hg^2Cl = 235,50$ ou $2943,75$.

676. **Préparation et propriétés du protochlorure de mercure.** — Lorsque le bichlorure de mercure perd la moitié de son chlore, il passe à l'état de protochlorure. Les alchimistes ont donné à ce dernier composé une foule de noms bizarres, parmi lesquels nous avons conservé ceux de *mercure doux* et de *calomel.* Ils le préparaient en broyant pendant longtemps un mélange de 4 parties de sublimé corrosif, et de 3 parties de mercure, mélange qu'ils faisaient ensuite sublimer. On conçoit qu'en ajoutant à du bichlorure de mercure autant de métal qu'il en contient déjà, on le transforme en protochlorure ; mais on conçoit en même temps que, par ce procédé, on risque d'obtenir un produit impur ; aussi aujourd'hui préfère-t-on procéder par double décomposition. Dans ce but, on convertit 8 parties de mercure en sulfate de bioxyde, puis on y ajoute la même quantité de métal, plus 3 parties de sel marin : on fait de cela un mélange intime que l'on soumet à la distillation ; et pour que le produit soit extrêmement divisé, on le fait arriver, lorsqu'il est encore sous forme de vapeur, dans un récipient très-vaste ; de cette manière, la vapeur de *protochlorure de mercure* se condense avant de toucher les parois du récipient, et se dépose sous la forme d'une poussière impalpable. Ce procédé de division a été imaginé par M. Soubeiran, qui conseille d'employer comme récipient une fontaine ordinaire de grès.

Le protochlorure de mercure étant très-divisé, se lave mieux, offre plus de chances de pureté, et se prête davantage aux exigences de la médecine.

Les réactions qui ont lieu entre les matières, que l'on met en présence pour préparer le calomel, peuvent être représentées par cette équation :

$$\underbrace{HgO,SO^3}_{\text{Sulfate de bioxyde de mercure.}} + \underbrace{Hg}_{\text{Mercure.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} = \underbrace{NaO,SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{Hg^2Cl}_{\text{Protochlorure de mercure.}}$$

Le protochlorure de mercure est donc composé de deux équivalents de métal et d'un équivalent de chlore, c'est-à-dire, que dans 100 parties on trouve :

Mercure.................	84,93
Chlore..................	15,07
	100,00

Cristallisé par sublimation, il se présente sous la forme de prismes à base carrée, terminés par un pointement octaédrique, et appartenant au 2e système cristallin. Il est blanc, mais la lumière le noircit, parce qu'elle le décompose en chlore et en mercure. La décomposition s'arrête à la surface. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et très-soluble dans l'eau de chlore.

Il est facilement attaqué par les acides azotique et chlorhydrique : ce dernier acide le fait passer entièrement à l'état de sublimé corrosif.

L'action des chlorures alcalins sur le calomel mérite toute notre attention. Si on laisse en contact, pendant quelque temps, ou si, pour abréger, on chauffe du protochlorure de mercure avec une dissolution de sel ammoniac, ou de sel marin, ou de chlorure de potassium, il se forme du sublimé corrosif, et en même temps du mercure est mis en liberté. MM. Mialhe et Selmi ont prouvé, chacun de son côté, que la transformation du calomel en sublimé corrosif, par l'action des chlorures alcalins, peut avoir lieu à la température de 38° à 40° (température du corps humain), pourvu que l'on fasse intervenir des matières organiques. Ce fait est grave et doit être pris en sérieuse considération par les médecins. Ils ne devraient jamais administrer des chlorures alcalins associés à du calomel : ils ne sauraient trop recommander de ne jamais ingérer ce remède peu de temps avant de manger ou immédiatement après avoir mangé des mets salés.

Le protochlorure de mercure noircit dès qu'il est mis en con-

tact avec de l'ammoniaque liquide. Il se transforme en une matière qui peut être considérée comme une combinaison d'amidure de mercure et de calomel = Hg^2Cl,HgH^2Az.

Lorsque le calomel a été mal lavé, il renferme un peu de sublimé corrosif. On s'en aperçoit en le faisant digérer dans l'alcool, qui, par l'évaporation, laissera un léger résidu dont la dissolution aqueuse sera troublée par l'ammoniaque; mais il ne faut pas oublier que l'alcool, et notamment l'alcool aqueux, fait passer légèrement le protochlorure de mercure à l'état de bichlorure sous l'influence de 40° à 50°; la digestion du calomel dans l'alcool doit donc être faite à froid. Quelquefois le calomel contient du sous-nitrate de mercure, quand il est préparé par voie humide et par double décomposition. Cela devient évident lorsqu'on chauffe une certaine quantité de ce produit dans un tube de verre : s'il est impur, il dégagera une odeur nitreuse, et même des vapeurs rutilantes. On introduit encore dans le calomel du sulfate de baryte; mais cette fraude est facile à découvrir, en chauffant un peu de matière dans une cuillère : le calomel se volatilise, le sulfate de baryte reste.

CYANURE DE MERCURE.

$Hg\dot{C}y = 126$ ou 1575.

677. **Préparation et propriétés du cyanure de mercure.** — En parlant du cyanogène (257), nous avons dit incidemment de quelle manière on peut se procurer du *cyanure de mercure*; mais le procédé le plus commode consiste à traiter du bioxyde de mercure très-dense par de l'acide hydrocyanique. A cet effet, on distille jusqu'à siccité un mélange de 15 parties de prussiate jaune de potasse, de 13 parties d'acide sulfurique et de 100 parties d'eau : le produit de la distillation doit être recueilli dans un récipient où se trouvent 90 parties d'eau ; on met à part une petite quantité de la liqueur distillée, et on sature le reste avec 16 parties de bioxyde de mercure ; comme il peut s'être formé un peu d'oxycyanure de mercure ($HgO,HgCy$), on ajoute à la masse liquide la portion mise en réserve, et enfin on soumet le tout à l'évaporation pour obtenir des cristaux de cyanure de mercure. (WINKLER.)

Ce composé se présente sous la forme de prismes incolores beaucoup plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid, et très-

peu solubles dans l'alcool. La chaleur le décompose en mercure, cyanogène, et paracyanogène (257). Il résiste à l'action des alcalis, mais il est décomposé par l'acide sulfurique concentré, et par les acides sulfhydrique, iodhydrique et chlorhydrique.

Le cyanure de mercure a une grande tendance à former des composés doubles avec les combinaisons halogéniques des métaux alcalins et des métaux du groupe magnésien. Il est aisé de prouver cette tendance en mêlant deux dissolutions saturées de cyanure de mercure et d'iodure de potassium ; il en résultera bientôt un dépôt de paillettes argentines.

Le cyanure de mercure renferme :

Mercure.................	79,37
Cyanogène..............	20,63
	100,00

Il est très-vénéneux.

SELS DE MERCURE

Quoique les sels mercuriels soient nombreux, nous nous bornerons à l'étude du sulfate de bioxyde, qui sert à la préparation du calomel, et des azotates qu'on emploie lorsqu'on veut obtenir du bioxyde.

SULFATE DE BIOXYDE DE MERCURE.

$HgO,SO^3 = 148$ ou 1850.

678. **Sulfate de bioxyde de mercure : sa préparation et ses propriétés.** — Pour préparer le *sulfate de bioxyde de mercure* on chauffe une certaine quantité de ce métal avec un excès d'acide sulfurique concentré. L'excès d'acide est nécessaire, autrement il se formerait du sulfate de protoxyde. Le mercure s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'acide; en même temps il se produit du sulfate et il se dégage beaucoup d'acide sulfureux.

$$\underbrace{2SO^3}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{Hg}_{\text{Mercure.}} = \underbrace{SO^2}_{\text{Acide sulfureux.}} + \underbrace{HgO,SO^3}_{\text{Sulfate de bioxyde de mercure.}}$$

Ce sel a l'aspect d'une poudre cristalline blanche; quelquefois

il est en petits cristaux aiguilliformes. Mis en contact avec un excès d'eau, il se décompose en un sel basique [$(HgO)^3,SO^3$], connu anciennement sous le nom de *turbith minéral*. Cette dernière substance bouillie avec de l'eau, pendant longtemps, se décompose, son acide se sépare, et l'on n'a plus que du bioxyde.

Le sulfate de bioxyde de mercure, qui est composé

de Bioxyde de mercure...	73,38
d'Acide sulfurique	26,62
	100,00

partage avec les autres sels mercuriques la tendance à abandonner peu à peu à l'eau tout son acide : au reste, c'est une propriété commune à tous les sels à base faible. Nous l'avons déjà fait remarquer pour les sels de bismuth, d'étain et d'antimoine. La manière dont se comporte le sulfate de bioxyde de mercure, sous l'action de l'eau, est un exemple de plus de l'indifférence chimique de ce liquide. Avec les sels à base faible il joue le rôle de base, et avec les sels à acide faible il joue le rôle d'acide. La tendance qu'ont les sels mercuriques solubles à devenir d'abord basiques, et à abandonner ainsi leur acide ne constitue donc pas un caractère spécial et distinct ; c'est plutôt par la manière dont ils se comportent avec l'ammoniaque, c'est-à-dire, par la facilité avec laquelle ils forment des amidures, qu'ils se distinguent de tous les autres sels que nous avons étudiés jusqu'à présent.

AZOTATE DE BIOXYDE DE MERCURE.

$HgO,AzO^5 + 2\,aq = 180$ ou 2250.

679. **Azotate de bioxyde de mercure : sa préparation et ses propriétés.** — Lorsqu'on attaque du mercure par un excès d'acide azotique bouillant, et qu'après avoir concentré la liqueur par une lente évaporation, on l'abandonne dans une atmosphère confinée en présence d'acide sulfurique, on obtient des cristaux volumineux d'azotate basique de mercure.

Le liquide sirupeux, dans le sein duquel s'est formé le sel basique, est le véritable *azotate neutre bihydraté*. Donc ce dernier sel n'existe pas à l'état cristallisé.

Si l'on verse beaucoup d'eau sur la dissolution mercurique, on donne lieu à un précipité jaune d'un azotate tribasique de mercure.

AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

$Hg^2O,AzO^5 + 2\ aq = 280$ ou 3500.

680. **Azotate de protoxyde de mercure : sa préparation et ses propriétés.** — On obtient l'azotate neutre de protoxyde de mercure en versant sur du mercure un excès d'acide azotique étendu, et en laissant l'action s'opérer à froid ; en abandonnant la dissolution à elle-même, il s'y forme de beaux cristaux incolores qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. Ce sel peut se dissoudre, sans se décomposer, dans une petite quantité d'eau ; mais il se dédouble en sel acide et en sel basique, si le dissolvant est en excès.

Si l'on versait l'acide azotique étendu sur un grand excès de mercure, et si on laissait agir à froid pendant quelque temps, on verrait le métal se recouvrir de gros cristaux incolores d'azotate basique [$(Hg^2O)^3,2AzO^5 + 3\ aq$].

Ces deux sels, traités par un excès d'eau, se décomposent en donnant lieu à la formation de nouveaux sels basiques dont la composition varie selon que l'eau est tiède ou froide.

Nous avons déjà dit que l'azotate de protoxyde de mercure est un réactif très-sensible de l'ammoniaque (675).

Il est aisé de reconnaître si un sel de protoxyde de mercure donné est neutre ou basique, en le broyant avec une dissolution concentrée de sel marin. Si le sel est neutre, il reste incolore, vu qu'il ne peut se former que du calomel (Hg^2Cl) qui est blanc ; si le sel est basique, le mélange deviendra gris, parce qu'en même temps qu'il se forme du calomel, une portion de mercure devient libre.

Tous ces azotates, quel que soit le degré d'oxydation de leur base, se décomposent par la chaleur et laissent pour résidu du bioxyde de mercure anhydre.

681. **Caractères distinctifs des sels mercuriels.** — On reconnaîtra un sel mercuriel soluble lorsqu'une goutte de sa dissolution déposée sur une lame de cuivre y produit, après quelques instants, une tache blanche que la chaleur fait disparaître. Si le sel est insoluble, on en met un peu dans un tube de verre avec de petits fragments de potasse, et on chauffe graduellement : on verra bientôt paraître des globules de mercure dans la partie froide du tube. La présence du mercure dans le sel, une fois constatée, il ne s'agit plus que de son degré

d'oxydation. Pour plus de simplicité, supposons le sel dissous dans l'eau : si quelques gouttes de potasse liquide déterminent dans la dissolution un dépôt jaune rougeâtre, c'est une preuve qu'il s'agit d'un sel à base de bioxyde; si le dépôt est brun, le sel sera à base de protoxyde.

ALLIAGES DU MERCURE, OU AMALGAMES

682. **Alliages de M. Brame pour les machines électriques.** —

Alliage de Darcet.....	Bismuth.......	8
	Plomb........	5
	Étain.........	3
Mercure..............................		7 à 8

En étendant cet amalgame sur des coussins enduits préalablement d'or mussif, auquel on ajoute un peu de graisse, et ensuite une nouvelle quantité d'or mussif, on tire des étincelles de 25^{cm}.

683. **Amalgame des dentistes.** — On prépare cet amalgame en dissolvant du mercure dans l'acide sulfurique, et en triturant le sulfate obtenu avec du cuivre en poudre et de l'eau à 60° ou 70°.

Par le broyage, le cuivre fait précipiter le mercure, et il se forme du sulfate de cuivre; mais l'excès de ce métal se combine avec le mercure et forme un amalgame, qu'on lave et qu'on exprime fortement dans un nouet. Quoique d'abord mou, cet amalgame finit par durcir au bout de quelques heures.

Chauffé à une température de 330° à 340°, il se gonfle et se recouvre de mercure; mais si on le broie dans un mortier pour le rendre homogène, il se ramollit et peut être pétri entre les doigts, même après qu'il est devenu froid; plus tard il durcira de nouveau et possédera une texture cristalline très-serrée. La faculté de pouvoir le ramollir en le chauffant, et de le maintenir plastique pendant quelque temps, explique son application au plombage des dents.

684. **Amalgames les plus importants.** — Le mercure ne se combine en général qu'avec les métaux dont le point de fusion n'est pas très-élevé. Voici ses *amalgames* les plus importants.

AMALGAMES LES PLUS IMPORTANTS.

1 Bismuth......... 4 Mercure.........	pour étamer les ballons.
9 Alliage de Darcet. 1 Mercure.........	fusible à + 53.
4 Étain .... 1 Mercure.........	pour étamer les glaces.

Le dernier de ces amalgames est fort employé. Sa composition n'est pas constante, et il suffit de connaître les circonstances dans lesquelles il se forme pour voir qu'il ne peut pas en être autrement. En effet, pour étamer une glace on ne lui applique pas l'amalgame tout fait, mais on commence par étendre sur une plaque parfaitement horizontale une mince feuille d'étain de la même dimension que celle de la glace à étamer; puis on imbibe cette feuille avec du mercure, qu'on promène sur sa surface, par petites quantités, à l'aide d'une patte de lièvre. Après cette première imbibition, on y verse encore du mercure, de manière à faire une couche de 4 à 5 millimètres d'épaisseur. Quand ces préparatifs sont terminés, on glisse la glace sur la feuille métallique, pour qu'elle pousse devant elle l'excès du métal liquide. Lorsque les deux surfaces coïncident parfaitement dans toute leur étendue, on les abandonne à elles-mêmes, sous une certaine pression, pendant 15 à 20 jours; au bout d'un certain temps, les métaux adhèrent ainsi à la surface du verre. Il est évident que ces corps s'allient entre eux, et que c'est à l'état d'amalgame qu'ils se fixent à la glace ; mais il est certain que cet amalgame ne peut pas avoir la même composition sur tous ses points : aussi, les analyses du *tain des glaces* ne sont-elles presque jamais concordantes.

RÉSUMÉ.

658. Le *bismuth* (Bi) étant souvent à l'état natif, on l'isole de la gangue qui l'accompagne, au moyen de la fusion. On le purifie en le fondant de nouveau avec $\frac{1}{16}$ de son poids de nitre. Ce métal est facilement cristallisable et fond à 264°; il brûle avec une flamme bleue, et il n'est facilement attaqué que par l'acide azotique.

659 et **660**. Le *protoxyde de bismuth* (BiO^3) est le produit de la calcination du métal, ou de son azotate. Sous l'action du chlore et d'une dissolution de potasse cet oxyde passe à l'état d'acide bismuthique (BiO^5).

661. On obtient le *sulfure de bismuth* (BiS^3) en fondant de ce métal avec du soufre.

662. Le chlore et le bismuth se combinent directement et donnent naissance au *chlorure de bismuth* ($BiCl^3$). L'eau décompose ce produit, et

le fait passer à l'état d'*oxychlorure de bismuth* [$(BiO^3,3HO)^2,BiCl^3$], *blanc de fard* ou *blanc perle*.

663. L'*azotate de bismuth* ($BiO^3,3AzO^5+3aq$) est en gros cristaux, qu'un excès d'eau décompose. Le *sous-azotate*, qui résulte de la décomposition, est employé comme *blanc de fard*.

664. Tous les sels de bismuth sont décomposés par l'eau en excès, dont l'indifférence chimique est rendue, par cela même, évidente.

665. On reconnaît les sels bismuthiques à l'aspect laiteux que prennent leurs dissolutions lorsqu'on les étend d'eau, et à la limpidité qu'elles acquièrent de nouveau en y ajoutant de l'acide azotique. Elles sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré.

666. Avec le plomb et l'étain, le bismuth forme des alliages fusibles au-dessous de 100 degrés.

667 et **668**. Le traitement métallurgique du *mercure* (Hg) consiste dans le grillage du minerai sous l'influence d'un courant d'air. Le minerai est du sulfure de mercure.

669. Le mercure se solidifie à — 40° et bout à 350°, il se combine directement avec les métalloïdes des deux premiers groupes. Il est attaqué par l'acide azotique froid et par l'acide sulfurique chaud.

669 *bis*. On prépare le *protoxyde de mercure* (Hg^2O) en versant de la potasse liquide sur une dissolution concentrée de protoazotate de mercure. Cet oxyde est très-instable.

670. Le *bioxyde de mercure* anhydre (HgO) est obtenu en décomposant, par voie ignée, un azotate quelconque de mercure; si l'on verse de la potasse sur un sel de bioxyde de mercure, on a le bioxyde hydraté sous la forme d'une poudre jaune. Le bioxyde de mercure se décompose vers 400° et le métal est ainsi révivifié. La lumière bleue paraît l'altérer. C'est un bon antiseptique.

671. Le *protosulfure de mercure* (Hg^2S) est très-instable, mais il n'en est pas de même du *bisulfure* (HgS) qu'on peut préparer, en décomposant par l'hydrogène sulfuré un sel à base de bioxyde de mercure. Chauffé, il se sublime sous la forme de cristaux rouge violet (cinabre).

672. En digérant pendant longtemps du mercure dans une dissolution de sulfure de potassium, on obtient le *vermillon* ou *sulfure rouge amorphe de mercure*, dont se servent les peintres.

673. On prépare le *protoiodure de mercure* (Hg^2I) en triturant des proportions convenables de mercure et d'iode. La lumière l'altère ; chauffé brusquement, il se sublime ; chauffé lentement, il se décompose.

674. Le *deutoiodure de mercure* (HgI) est obtenu par double décomposition ; il affecte deux états allotropiques à chacun desquels correspond une forme géométrique particulière. Le deutoiodure rouge devient jaune par la sublimation ; le deutoiodure jaune devient rouge par le frottement.

675. On prépare le *bichlorure de mercure* ou sublimé corrosif (HgCl), en distillant parties égales de sulfate de bioxyde de mercure et de chlorure de sodium avec un peu de bioxyde de manganèse. Obtenu par sublimation, il cristallise en octaèdres; cristallisé dans l'alcool, il a la forme de prismes droits à base rhombe. L'ammoniaque fait naître, dans sa dissolution, du *chloramidure mercurique* [$(HgCl)^2.HgAzH^2$], corps insoluble et incolore. Cette réaction peut servir à découvrir des traces d'ammo-

niaque. Le bioxyde de mercure et le mercure lui-même laissés en contact avec une dissolution de sel ammoniac, engendrent du bichlorure de mercure. Ce composé est un bon antiseptique, mais il est un poison violent.

676. En sublimant un mélange de mercure, de sulfate de bioxyde de mercure et de sel marin, on obtient le *protochlorure de mercure* (Hg^2Cl), ou *calomel*. Cristallisé par sublimation, ce composé a la forme d'un prisme à base carrée; l'acide chlorhydrique, ainsi que les chlorures alcalins, le font passer en partie à l'état de bichlorure de mercure. L'ammoniaque liquide noircit le calomel qui devient *chloramidure mercureux* ($Hg^2Cl\ HgAzH^2$).

677. Si l'on dissout du bioxyde de mercure dans un léger excès d'acide cyanhydrique, et qu'on évapore la dissolution, on obtient le *cyanure de mercure* (HgCy), en prismes incolores peu solubles dans l'alcool. La chaleur décompose le cyanure de mercure en cyanogène, paracyanogène et mercure : le cyanure de mercure a une grande tendance à former des composés doubles avec les combinaisons halogéniques des métaux alcalins et des métaux du groupe magnésien. Il est très-vénéneux.

678. On prépare le *sulfate de bioxyde de mercure* (HgO,SO^3) en chauffant du mercure avec un excès d'acide sulfurique. Ce sel est décomposé par l'eau, et il y a formation de sulfate basique de mercure ou *turbith minéral* [$(HgO)^3,SO^3$], qu'une plus grande quantité d'eau amène à l'état de *bioxyde de mercure*.

679. On trouve l'*azotate neutre de bioxyde de mercure* ($HgO,AzO^5 + 2\ aq$) dans les eaux mères sirupeuses de l'azotate basique, sel que l'on obtient en évaporant une dissolution de mercure dans un grand excès d'acide azotique bouillant. L'azotate neutre est donc incristallisable.

680. En laissant du mercure en contact avec un excès d'acide azotique étendu et froid, on obtient l'*azotate de protoxyde de mercure* ($Hg^2O,AzO^5 + 2aq$) en prismes rhomboïdaux obliques, qu'un excès d'eau décompose en azotate basique et en azotate acide. Tous les azotates à base de mercure, soumis à la calcination, se décomposent et laissent du bioxyde de mercure anhydre. L'azotate de protoxyde de mercure est le réactif par excellence de l'ammoniaque.

681. On constate qu'un sel renferme du mercure, en déposant une goutte de sa dissolution sur une lame de cuivre, où il se formera aussitôt une tache blanche que la chaleur fera disparaître : si le sel est insoluble, en le chauffant dans un tube avec un peu de potasse, des globules de mercure se sublimeront. La potasse précipite en jaune les sels à base de bioxyde, et en brun les sels à base de protoxyde.

682 à 684. Les *alliages du mercure* s'appellent des *amalgames*. Le mercure et l'alliage de Darcet constituent l'amalgame pour exciter les machines électriques (*amalgame de Brume*). Le cuivre et le mercure forment celui *des dentistes*. L'amalgame qui sert à l'*étamage des ballons de verre* est composé de bismuth et de mercure : l'étain et le mercure réunis donnent l'amalgame destiné à l'*étamage des glaces* ou le *tain des glaces*.

XLVIᵉ LEÇON

ARGENT

SOMMAIRE. — 685. Caractères de l'*argent*. — 686. Préparation et propriétés du *protoxyde d'argent*. — 687. État naturel, composition et caractères du *sulfure d'argent*. — 688. Préparation et propriétés du *chlorure d'argent*. — 688 *bis*. Caractères distinctifs du *bromure* et de l'*iodure d'argent*. — 689. Préparation et propriétés de l'*azotate d'argent*. — 690. Réactions caractéristiques des *sels d'argent*. — 691. Alliages d'*argent* et de *cuivre*. — 692. Alliage d'*argent* et d'*aluminium*. — 693. Essais par *coupellation*. — 694. Essais de l'argent par *voie humide*. — 695. Essai des *minerais argentifères*. — 696. Extraction de l'argent par la *méthode américaine*. — 697. Extraction de l'argent par la *méthode européenne*, dite *méthode saxonne*. — RÉSUMÉ.

ARGENT.

Ag = 108 ou 1350.

685. **Caractères de l'argent.** — L'argent pur est le plus blanc de tous les métaux, et il ne le cède guère qu'à l'acier pour l'éclat de son poli. Après l'or, c'est le métal le plus malléable et le plus ductile; par le martelage il peut être réduit à l'épaisseur de $\frac{1}{100}$ de millimètre. Un gramme d'argent peut donner un fil de 2,640 mètres de longueur. Un fil de ce métal de deux millimètres de diamètre ne rompt que sous le poids d'environ 90 kilogrammes. Sa densité est 10,5; elle est plus grande pour le métal fondu : en effet, un morceau d'argent surnage dans un bain du même métal. L'argent fond vers 1000°, et à une température encore plus élevée, il répand des vapeurs : celles-ci deviennent abondantes si elles se forment à la température qu'on obtient à l'aide du chalumeau à gaz oxy-hydrogène. Si l'on exposait le métal au feu d'oxydation de ce même chalumeau, il se transformerait en oxyde volatil qu'on pourrait condenser sur une plaque de porcelaine froide sous la forme d'un enduit jaune. (WÖHLER.) A l'état de fusion, il jouit de la singulière propriété d'absorber environ 22 fois son volume d'oxygène, qu'il abandonne en se refroidissant. Cette dernière circonstance explique pourquoi l'argent *roche*, c'est-à-dire pourquoi, au moment où il passe de l'état liquide à l'état solide, il donne

souvent lieu à une sorte de projection de métal encore liquide. Ce phénomène tient à l'oxygène qui se dégage des parties centrales et qui déchire la couche corticale déjà solidifiée.

Si l'argent renferme une petite quantité d'or, il perd la propriété d'absorber de l'oxygène lorsqu'il est à l'état de fusion, et par conséquent, il ne roche plus en refroidissant. (Levol.)

On constate la pureté de l'argent en se rappelant que ce métal, quand il est absolument pur, fond et se maintient fondu dans l'air à une température assez élevée pour se volatiliser, sans se couvrir de taches ou d'une coloration quelconque, et sans donner de vapeur colorée.

L'argent qui ne renferme que $\frac{1}{100000}$ de fer, ou de cuivre, ou de silicium, se couvre encore d'une tache très-forte, mobile, lorsqu'on le fond au chalumeau alimenté par le gaz éclairant, ou par l'hydrogène et l'air en excès. L'argent qui contient des traces à peine sensibles de cuivre, en se volatilisant dans une flamme oxydante, donne toujours une vapeur colorée. (Stas.)

L'argent est un métal inoxydable dans les circonstances ordinaires; qualité qui le rend très-utile pour les transactions sociales. Il n'est même pas oxydé sous l'influence des alcalis et de la chaleur; ce qui explique son emploi sous la forme de creuset. Cependant l'argent absorbe rapidement l'oxygène électrisé ou *ozone*, et s'oxyde.

Au rouge blanc, l'argent décompose la vapeur d'eau, dont il absorbe l'oxygène, qu'il abandonne ensuite au moment du *rochage*.

L'acide azotique est de tous les acides celui qui, à l'état de dilution, attaque le plus facilement l'argent. Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique agissent sur ce métal, le deuxième un peu plus activement que le premier, mais moins violemment que le dernier; dans tous les cas, il y a dégagement d'hydrogène. L'acide sulfurique n'agit qu'autant qu'il est concentré et bouillant. L'acide hydrosulfurique le noircit instantanément, parce que la surface du métal se recouvre de sulfure d'argent. La teinte noire que prend l'argenterie des ménages, et celle des magasins éclairés au gaz mal purifié, doit être attribuée à cette cause; en effet, dans l'intérieur des maisons il y a souvent des exhalaisons d'hydrogène sulfuré, et le gaz impur en renferme aussi des traces.

L'argent se ternit lorsqu'on le laisse en contact avec du sel marin, vu qu'il se forme à sa surface une pellicule de chlorure

d'argent : ce qui prouve que ce n'est point par luxe, mais pour les conserver que l'on dore l'intérieur des salières d'argent. Ce métal se ternit aussi lorsqu'on le laisse en contact avec du bichlorure de cuivre. Dans ce cas, la chloruration de l'argent est évidente, puisqu'il y a formation d'oxychlorure de cuivre : la formation de ce dernier corps est un indice que le bichlorure est réduit à l'état de protochlorure.

On peut démontrer dans un cours combien l'argent est facilement attaqué par les chlorures, en faisant bouillir une dissolution de sel marin dans un creuset d'argent : au bout de quelques minutes on constate que la liqueur, neutre d'abord, est devenue alcaline.

OXYDES D'ARGENT

L'argent peut donner naissance à 3 oxydes, dont un seul, le protoxyde, fixera notre attention. Quant au sous-oxyde (Ag^2O) et au bioxyde (AgO^2), ils n'ont pour nous aucun intérêt.

PROTOXYDE D'ARGENT.

$AgO = 116$ ou 1450.

686. **Préparation et propriétés du protoxyde d'argent.** — Lorsqu'on verse un excès de potasse dans une dissolution d'azotate d'argent, il se forme un dépôt brun clair d'*oxyde d'argent hydraté*, qui prend une couleur olive en se desséchant. Dès qu'il a changé de couleur, il est devenu anhydre ; il est alors composé d'un équivalent de métal et d'un équivalent d'oxygène, c'est-à-dire,

d'Argent................	93,10
d'Oxygène...............	6,90
	100,00

Il se décompose par la chaleur, et beaucoup plus lentement par la lumière. Lorsqu'on chauffe l'oxyde d'argent, on remarque que la température de la masse restant constante, le dégagement de l'oxygène va en augmentant. Cela tient probablement à l'action de présence exercée par l'argent réduit sur l'oxyde qui n'a pas encore été attaqué. Mis en contact pendant quelque temps

avec du mercure, il abandonne son oxygène pour former un amalgame.

L'eau dissout environ $\frac{1}{3000}$ d'oxyde d'argent, et la solution décompose les halosels et les phosphates. (BINEAU.)

L'oxyde d'argent hydraté est soluble dans l'ammoniaque ; aussi ne remarque-t-on aucune décomposition apparente lorsque l'on verse un excès d'ammoniaque liquide dans la dissolution d'un sel d'argent. Si l'on fait digérer de l'oxyde d'argent dans de l'ammoniaque très-concentrée, il se forme une poudre noire très-explosive, connue sous le nom d'*argent fulminant*. Plusieurs chimistes considèrent cette substance comme un *amidure*.

$$AgO + H^3Az = \underbrace{H^2AgAz}_{\text{Amidure d'argent}} + HO$$

D'autres le considèrent comme un *azoture*.

$$3AgO + H^3Az = \underbrace{Ag^3Az}_{\text{Azoture d'argent}} + 3HO.$$

Ce qu'il y a de certain, c'est qu'on ne connaît pas encore sa composition.

Malgré son instabilité, l'oxyde d'argent est une base énergique, car les sels qu'il forme, en se combinant avec des acides puissants, n'ont aucune réaction.

SULFURE D'ARGENT.

$AgS = 124$ ou 1550.

687. **État naturel, composition et caractères du sulfure d'argent.** — Le sulfure d'argent naturel est gris noir ; il a de l'éclat et une certaine malléabilité. Dans la nature, on le trouve sous la forme d'octaèdres réguliers ou de cubes. Sa densité est 7,2 : il est fusible ; ce qui permet de le préparer directement, en chauffant un mélange d'argent et de soufre. On peut aussi l'obtenir par voie humide, en décomposant un sel soluble d'argent par un courant d'hydrogène sulfuré : ainsi préparé, il est pulvérulent ; mais par la fusion, on peut lui faire prendre l'aspect cristallin ; d'ailleurs, il suffit de le frotter dans un mortier d'agate pour lui donner un éclat métallique.

C'est une règle générale que les sulfures métalliques perdent

de leur conductibilité pour l'électricité lorsque leur température s'élève : cependant le sulfure d'argent chauffé à la lampe à alcool laisse passer un courant électrique aussi bien qu'un métal. (FARADAY.)

Le sulfure d'argent renferme :

Argent..................	87,10
Soufre..................	12,90
	100,00

Soumis au grillage, il se décompose en ses éléments ; le métal reste et le soufre se dégage sous la forme d'acide sulfureux. Grillé avec du sel marin, il passe à l'état de chlorure : il subit le même changement à froid, si on le laisse en contact pendant longtemps avec du bichlorure de cuivre. Tous les auteurs affirment que ce dernier réactif n'attaque le sulfure d'argent qu'en présence du sel marin ; ce n'est pas exact : l'action du bichlorure seule est très-lente, mais infaillible ; la présence du sel marin ne fait que la rendre plus prompte.

Le protochlorure de cuivre humide, malgré son insolubilité, réduit le sulfure d'argent avec assez de célérité : il se forme du sulfure de cuivre et de l'argent métallique.

(MALAGUTI et DUROCHER.)

Le sulfure d'argent, broyé avec du mercure, cède son soufre à une partie de ce métal, et l'argent réduit s'amalgame avec l'autre partie.

La connaissance de toutes ces réactions nous sera utile plus tard, pour bien comprendre l'*almalgamation américaine.*

Le sulfure d'argent a beaucoup de tendance à se combiner avec d'autres sulfures : ce qui explique pourquoi presque tous ces composés sont plus ou moins argentifères.

COMPOSÉS HALOGÉNIQUES DE L'ARGENT

CHLORURE D'ARGENT.

$AgCl = 143{,}50$ ou $1793{,}5$.

688. **Préparation et propriétés du chlorure d'argent.** — L'argent se combine avec le chlore dans les mêmes proportions qu'avec le soufre et avec l'oxygène.

On obtient le chlorure d'argent toutes les fois qu'une dissolu-

tion d'un sel de ce métal est mise en contact avec un chlorure, ou de l'acide chlorhydrique. Comme le chlorure d'argent est insoluble, il se sépare sous la forme d'une masse blanche caillebottée. Il prend naissance également toutes les fois qu'un composé argentique est grillé avec du sel marin. On peut l'obtenir cristallisé, en abandonnant à une évaporation spontanée sa dissolution ammoniacale ou chlorhydrique ; dans les deux cas, il prend la forme octaédrique, qui est celle qu'il a dans la nature.

Le chlorure d'argent se dissout en faible quantité dans l'eau salée : à 10°, ce liquide saturé en dissout $\frac{17}{10000}$ du sel qu'il renferme ; à 18°, $\frac{21}{10000}$; à 100°, $\frac{40}{10000}$; à zéro, elle est presque nulle.

L'hyposulfite de soude est aussi un bon dissolvant du chlorure d'argent : sa faculté de dissolution est de beaucoup supérieure à celle du sel marin.

Le chlorure d'argent est très-sensible à l'action de la lumière. Lorsqu'on l'expose aux rayons du soleil, il devient immédiatement violet ; à la lumière diffuse, la coloration se manifeste avec plus de lenteur. Le chlorure violet n'est plus entièrement soluble dans l'ammoniaque : la portion qui n'est pas dissoute est de l'argent. La coloration du chlorure d'argent est donc le résultat d'une décomposition.

Le chlorure d'argent fond vers 260°, et il se fige en prenant l'aspect d'une matière cornée qu'on peut couper au couteau. Chauffé à une température plus élevée, le chlorure d'argent répand des vapeurs, mais on ne peut pas le distiller ; cependant, ces vapeurs peuvent être entraînées assez loin si elles se trouvent mêlées à celles du sel marin.

Le fer et le zinc réduisent immédiatement, et avec élévation de température, le chlorure d'argent caillebotté et humide ; lorsque le chlorure est fondu, ces deux métaux agissent sur lui de la même manière, si leur action est combinée à celle de l'acide sulfurique [1]. Le mercure se comporte comme le fer et le zinc, mais avec lenteur : il se forme un amalgame et du calomel (protochlorure de mercure). Enfin, il est encore réduit par le protochlorure de cuivre. Si l'on mêle une certaine quantité de cette substance avec du chlorure d'argent et de l'eau, et si, après quelques minutes, on décante le liquide et on lave le résidu avec de l'ammoniaque, il restera de l'argent très-divisé.

(Malaguti et Durnchür.)

1 Cette réaction est mise à profit dans les laboratoires pour nettoyer, en peu d'instants, les capsules de porcelaine qui sont enduites de chlorure d'argent fondu.

En faisant bouillir du chlorure d'argent avec une dissolution de potasse ou de soude, il se forme promptement de l'oxyde d'argent, et si l'on introduit du sucre dans la dissolution alcaline, on n'obtient que de l'argent extrêmement pur. (Levol.)

Si l'on verse de l'acide iodhydrique sur du chlorure d'argent, le mélange s'échauffe considérablement, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme de l'iodure d'argent. (H. Deville.)

Les sulfures métalliques et le chlorure d'argent livrés à un contact prolongé échangent leurs éléments de telle sorte que l'on obtient du sulfure d'argent et des chlorures métalliques. La décomposition est plus grande par les sulfures électro-positifs (cadmium, plomb, zinc, etc., etc.) que par les sulfures électro-négatifs (antimoine, mercure, etc., etc.). Lorsqu'on écarte l'obstacle d'une trop grande cohésion, il est facile de constater cette sorte de décomposition. Que l'on broie avec de l'eau un mélange de sulfure de cadmium et de chlorure d'argent non fondu, on verra que la couleur jaune de la masse passe au bistre, puis au noir; mais si on la jette sur un filtre, la liqueur qui en sortira limpide renfermera du chlorure de cadmium. La vapeur de chlorure d'argent ne peut traverser une couche formée de sulfures métalliques électro-positifs sans se décomposer. (Malaguti et Durocher.)

Ces faits expliquent pourquoi dans les gîtes métalliques sulfurifères on ne trouve jamais de chlorure d'argent en contact immédiat avec la galène, la blende ou d'autres sulfures. L'argent y est à l'état natif, ou à l'état de sulfure simple, ou multiple : on ne le rencontre sous forme de chlorure que près de la surface du sol.

Le chlorure d'argent est activement impressionné par la lumière, et c'est pour cela qu'il sert aux expériences photographiques. Il est employé aussi pour la préparation de l'argent pur. Alors, on fond à la chaleur blanche un mélange de 100 parties de chlorure d'argent, de 70 de craie et de 4 à 5 de charbon : il se dégage de l'oxyde de carbone, puis il se forme du chlorure de calcium, et l'argent est mis en liberté. Après l'expérience, on le trouve, au fond du creuset, sous la forme d'un culot. On peut se servir d'un procédé encore plus simple, que l'on doit à M. Poggendorf : on dépose du chlorure d'argent encore humide dans une capsule de platine, et on le recouvre d'acide sulfurique étendu de 9 parties d'eau ; puis on introduit dans la capsule un cylindre d'argile poreuse contenant une certaine quantité du même liquide et une plaque de zinc amalgamé. Si à l'aide d'un

fil de cuivre on met en communication la lame de zinc avec la capsule de platine, la réduction du chlorure commence aussitôt, et l'argent est amené à l'état d'éponge. On le lave d'abord à l'eau pure, puis à l'eau ammoniacale.

De ce qui précède, on pourrait conclure qu'il est facile d'avoir de l'argent pur ; mais il n'en est rien. Tous les procédés qui reposent sur la réduction du chlorure d'argent fournissent un métal qui renferme toujours du cuivre et du fer. Cependant, on peut obtenir du premier coup du chlorure d'argent privé de ces deux métaux, en versant une solution froide d'argent au trentième dans de l'acide chlorhydrique en léger excès, lavant le précipité à l'eau distillée froide, et laissant digérer ensuite avec de l'eau régale, le chlorure sec et pulvérisé. Toutefois le chlorure d'argent réduit par la craie et le charbon donne un métal retenant toujours du silicium qui s'élève parfois jusqu'à $\frac{15}{100000}$.

Si on mêle le chlorure d'argent pur avec son poids de carbonate de soude sec, et contenant un dixième de nitre, et qu'on le chauffe dans un creuset de porcelaine blanche non vernie, on obtient un culot d'argent pur. Ce culot, refondu avec $\frac{1}{10}$ de son poids de nitre mêlé de borax, et coulé ensuite dans une lingotière enduite d'une couche de terre de pipe, se transforme en un barreau d'argent qui ne retient plus que des traces à peine sensibles de matières étrangères, si tant est que le carbonate de soude, le nitre et le borax qu'on a fait intervenir, aient été parfaitement purs eux-mêmes. (STAS.)

Le chlorure d'argent est composé :

d'Argent................	75,26
de Chlore..............	24,74
	100,00

BROMURE D'ARGENT.

$AgBr = 188$ ou 2350.

IODURE D'ARGENT.

$AgI = 234$ ou 2925.

688 *bis*. **Caractères distinctifs du bromure et de l'iodure d'argent.** — Le *bromure* se distingue du *chlorure* par son inaltérabilité sous l'action de la lumière, ou autrement par son altérabilité instantanée ; car ce composé, qui, préparé à la lu-

mière artificielle, est parfaitement blanc, prend, aussitôt qu'il est frappé par la lumière diffuse, une teinte jaunâtre qu'il conserve toujours, quelle que soit l'intensité de la lumière à laquelle il sera exposé ultérieurement. Du reste, le bromure d'argent est, lui aussi, soluble dans l'ammoniaque et dans les dissolutions d'hyposulfites alcalins. Il cristallise dans le système régulier, et présente les faces de l'octaèdre, et celles d'un solide à 24 faces. On ne l'obtient cristallisé qu'en faisant agir l'acide bromhydrique sur l'argent divisé : préparé par précipitation, il est amorphe. Quelle que soit sa forme, il renferme toujours :

Argent.................	57,44
Brome..	42,56
	100,00

L'*iodure d'argent* est très-peu soluble dans les dissolvants du chlorure et du bromure, mais il s'altère sous l'action de la lumière. Lorsqu'il y reste exposé pendant quelque temps, il passe du jaune, qui est sa couleur naturelle, au bistre, puis au noir. Préparé par précipitation, il est amorphe; mais obtenu par l'action directe de l'acide iodhydrique sur l'argent métallique, il se présente sous la forme de prismes dodécaédriques appartenant au système hexagonal régulier.

Il est composé :

d'Argent................	45,98
d'Iode..................	54,02
	100,00

Le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent partagent pour ainsi dire les mêmes propriétés, chacun dans les limites relatives de son énergie chimique. On les trouve tous les trois dans la nature; et dans quelques localités, on les exploite comme de riches minerais d'argent.

SELS D'ARGENT

AZOTATE D'ARGENT.

$AgO,AzO^5 = 170$ ou 2125.

689. **Préparation et propriétés de l'azotate d'argent.** — Nous avons déjà dit que l'argent se laisse attaquer et dissoudre très-facilement par l'acide azotique. En évaporant la disso-

lution acide, on obtient l'*azotate d'argent* sous la forme de lames rhomboïdales.

Ce sel est anhydre. Il fond avant la chaleur rouge : à une température plus élevée, il se décompose, comme tous les azotates, et son résidu est de l'argent pur.

Lorsqu'on l'entretient en fusion pendant quelque temps, il noircit. Dans cet état, il constitue la *pierre infernale*, dont les chirurgiens font usage pour brûler les chairs baveuses.

Il arrive quelquefois que la pierre infernale renferme du sous-azotate de cuivre, surtout lorsque, pour plus de commodité, on prépare l'azotate d'argent, en faisant dissoudre une pièce de monnaie dans de l'eau-forte. Or, comme la monnaie d'argent contient toujours du cuivre, l'azotate qui en provient devra nécessairement être impur.

Le moyen le plus sûr pour purifier l'azotate d'argent est celui qui a été proposé par Gay-Lussac, et qui est fondé sur la faculté basique, plus grande, pour l'oxyde d'argent, que pour l'oxyde de cuivre. On mêle à froid $\frac{1}{5}$ de la dissolution du sel impur, avec un excès de potasse : les deux oxydes d'argent et de cuivre se précipitent entièrement; on les lave avec soin à l'eau froide, et on les ajoute aux autres $\frac{4}{5}$ de la dissolution. Si l'on fait bouillir le mélange, ou bien si on le laisse en un lieu tiède pendant quelques heures, tout l'oxyde de cuivre qui est dissous se précipite, et cède ainsi sa place à une quantité équivalente d'oxyde d'argent. On filtre, on évapore la liqueur filtrée, et l'on obtient de cette manière l'azotate d'argent chimiquement pur.

L'hydrogène agit sur l'azotate d'argent comme certains métaux. Si l'on fait séjourner une éprouvette remplie d'hydrogène sur une dissolution d'azotate d'argent, il arrivera qu'à mesure que le gaz sera absorbé, il se déposera de l'argent. Le zinc n'agirait pas autrement.

L'azotate d'argent est instantanément réduit par le protochlorure de cuivre ammoniacal, et facilement décomposé par les substances organiques, surtout sous l'influence de la lumière. Aussi noircit-il la peau [1], et sert-il comme encre pour marquer le linge [2].

[1] Les chimistes ont très-souvent les mains tachées par l'azotate d'argent. Les taches persistent plusieurs jours, si on ne les fait pas disparaître par une dissolution de cyanure ou d'iodure de potassium.

[2] Pour préparer la liqueur qui doit servir à marquer le linge, on dissout 2 parties d'azotate d'argent dans 7 parties d'eau distillée, à laquelle on ajoute 1 partie de gomme arabique; on donne de la fermeté à l'endroit du linge qui doit être marqué

Les coiffeurs vendent, sous le nom d'eau de Perse ou d'eau de Chine, une dissolution d'azotate d'argent pour teindre les cheveux ; c'est encore à la réaction de la matière organique et à l'influence de la lumière qu'est due la coloration noire.

Les médecins emploient l'azotate d'argent comme antiépileptique, mais il a l'inconvénient de donner aux malades un teint livide. On a aussi proposé l'azotate d'argent comme un vésicatoire, dont l'action est prompte sans être douloureuse. On promène sur l'endroit voulu de la peau l'extrémité mouillée d'un cylindre de pierre infernale jusqu'à ce qu'il se forme une tache grise : une heure après la vessie apparaît.

On trouve dans l'azotate d'argent :

Oxyde d'argent...........	68,27
Acide azotique...........	31,73
	100,00

690. **Réactions caractéristiques des sels d'argent.** — Tous les sels d'argent sont altérés par la lumière : tous laissent de l'argent par la calcination, si tant est que leur acide soit volatil ou décomposable par la chaleur. Ceux qui sont insolubles et qui résistent à une température élevée, jaunissent presque de suite si on les fait bouillir avec une dissolution de phosphate de soude ; cette réaction est due à la formation de phosphate d'argent par suite d'un double échange. On reconnaît aisément les sels solubles *argentiques* au précipité qui se forme dans leurs dissolutions lorsqu'on y introduit de l'acide chlorhydrique ou un chlorure : ce précipité est du chlorure d'argent, facilement reconnaissable à son aspect caillebotté, à sa solubilité dans l'ammoniaque, à son insolubilité dans l'acide azotique, et à son altération sous l'action de la lumière.

Quand l'argent n'est pas associé à du mercure, il n'a pas de réactif plus sensible que l'iodure d'amidon. Cette substance est un liquide d'un très-beau bleu qui est décoloré par $\frac{1}{100}$ de milligramme d'argent sous forme de sel. (PISANI.)

en le repassant après l'avoir empesé. Pour mieux voir les lettres que l'on trace, ou colore le liquide avec un peu d'*encre de Chine*.

On prétend que les marques au nitrate d'argent sont ineffaçables. Ce n'est pas exact : elles peuvent être enlevées en tenant trempée la partie marquée du linge dans l'eau de chlore : dès que la marque a blanchi, on lave à l'eau pure, puis à l'eau ammoniacale.

ALLIAGES DE L'ARGENT

691. **Alliages d'argent et de cuivre.** — L'argent s'allie à beaucoup de métaux, mais c'est avec le cuivre qu'il forme les alliages les plus importants. La monnaie d'argent n'est qu'un alliage de cette nature. Si la monnaie était formée d'argent pur, elle s'userait vite, et ses empreintes perdraient bientôt la finesse de leurs contours. L'addition du cuivre a donc pour but de donner plus de dureté à ce métal, et de le rendre plus durable[1].

Voici les alliages les plus communs en France ; leur titre est garanti par la loi avec une tolérance dont les limites sont rigoureusement fixées.

	ARGENT.	CUIVRE	TOLÉRANCE au-dessus.	TOLÉRANCE au-dessous.
Monnaie d'argent française ..	900	100	3	3
Médailles..................	950	50	3	3
Vaisselle et argenterie......	950	50	»	5
Bijouterie..................	800	200	»	5

Le cuivre n'altère d'une manière appréciable la blancheur de l'argent que lorsqu'il lui est allié dans une proportion assez forte ; toutefois, l'éclat de l'alliage est toujours moindre que celui de l'argent pur. On le lui donne par une opération connue sous le nom de *blanchiment*, opération qui consiste à appauvrir de cuivre la surface de l'alliage.

A cet effet, on chauffe la pièce à la température du rouge sombre ; on la plonge dans de l'eau acidulée par de l'acide azotique ou sulfurique, puis on la soumet au brunissage. La chaleur fait oxyder le cuivre qui se trouve dans la couche superficielle ; l'acide enlève cet oxyde, le brunissage rapproche les particules d'argent qui étaient restées écartées les unes des autres, et qui donnaient un aspect mat à l'objet.

692. **Alliage d'argent et d'aluminium.** — Cent parties

[1] M. Germain Barruel a trouvé, qu'en alliant à 2000 parties d'argent, 7 parties de fer, 4 parties de cobalt, et 1 partie de nickel, on obtient un alliage dont la malléabilité est celle de l'argent presque pur, et la dureté celle de l'argent allié à un tiers de son poids de cuivre. M. Barruel a fait construire avec cet alliage des lames de couteaux, et une râpe d'une grande résistance : il pense qu'on pourrait en faire des médailles dont le relief serait bien plus durable que dans celles qui sont fabriquées avec les alliages employés habituellement.

d'argent pur et cinq parties d'aluminium donnent un alliage presque aussi dur que l'argent monétaire. (TISSIER.)

[Bien que le programme de cet enseignement ne comprenne pas l'analyse, néanmoins nous dirons quelques mots du dosage des éléments contenus dans un alliage d'argent et de cuivre. On aura ainsi l'occasion de parler de la coupellation, qui est une des opérations les plus ingénieuses et les plus anciennes de la chimie. D'ailleurs, en nous initiant aux principes de cette opération, nous préludons à la métallurgie de l'argent. En effet, on n'exploite les minerais qu'après les avoir essayés, et, en général, on n'essaie les minerais d'argent que par la coupellation.]

ESSAIS DE L'ARGENT.

693. [**Essais par coupellation.** — Avant de décrire ce procédé d'analyse, nous devons faire connaître les instruments dont on se sert.

On donne le nom de *coupelle* à une capsule poreuse, à parois épaisses, faite avec des cendres d'os (*fig.* 181).



Fig. 181. — Coupe verticale d'une coupelle.

La figure 182 représente un *fourneau de coupelle*. A est une chambre mobile à minces parois, appelée *moufle*. Elle est représentée par un demi-cylindre couché (*fig.* 183) sur un plan horizontal : une de ses extrémités est fermée, l'autre est ouverte. Par son extrémité ouverte, elle s'appuie à la porte B ; par l'extrémité fermée, elle repose sur un support S qui est enclavé dans la paroi postérieure du fourneau. Supposons que depuis la grille G jusqu'à L le fourneau soit rempli de charbon incandescent : il est clair que la moufle A se trouvera portée à une température très-élevée ; et comme ses parois sont garnies de fentes, il s'y établira un courant d'air de dehors en dedans, qui, étant soustrait à l'action immédiate du charbon, jouira de toutes ses propriétés oxydantes ; et si, en traversant la moufle, il rencontre des métaux oxydables, il les attaquera sans aucun doute.

Après avoir décrit le fourneau et la manière dont l'air y exerce

son action oxydante, voyons quel rôle y joue la coupelle.

Nous avons dit que ces espèces de capsules sont faites avec

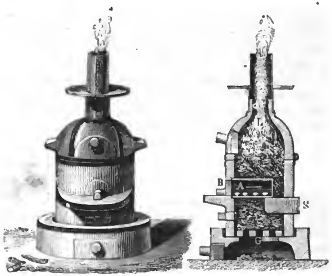


Fig. 182. — Fourneau de coupelle.

une matière poreuse, généralement composée d'os calcinés : elles possèdent la propriété remarquable de ne pas se laisser



Fig. 183. — Moufle.

imbiber par les métaux fondus, tandis qu'elles le sont par les oxydes liquéfiés de ces mêmes métaux.

Supposons qu'une coupelle, contenant un gramme de limaille de cuivre, se trouve dans une moufle incandescente. Le métal s'oxydera ; mais comme cet oxyde ne peut pas fondre et devenir liquide, les choses n'iront pas plus loin. Si, au lieu de cuivre, nous employons du plomb pour faire l'expérience, le métal fondra tout d'abord, puis il s'oxydera ; et, comme l'oxyde de plomb fondra à son tour, il sera absorbé par la coupelle. Si l'on faisait l'expérience avec un peu de cuivre et beaucoup de plomb, les deux métaux fondraient et s'oxyderaient : l'oxyde de cuivre, bien qu'infusible par lui-même, se trouvant enveloppé par une

masse relativement considérable d'oxyde de plomb, qui est fusible, serait entraîné dans l'épaisseur de la coupelle, et les deux oxydes disparaîtraient.

Cela posé, qu'arriverait-il si l'on opérait sur un gramme d'alliage des monnaies? Rien, si l'alliage était seul, car dans ces circonstances il ne pourrait ni s'oxyder ni fondre ; mais si l'on y ajoutait environ huit grammes de plomb, il en serait tout autrement : il se formerait un alliage fusible; le plomb et le cuivre s'oxyderaient, pénétreraient dans la coupelle, et l'argent resterait seul sous la forme d'un bouton. Son poids indiquerait, par différence, celui du cuivre, et on aurait fait ainsi l'analyse : en d'autres termes, on aurait déterminé le titre de l'alliage des monnaies.

En résumé, on se propose, par les *essais à la coupelle*, de séparer les métaux inoxydables et infusibles de ceux qui peuvent fondre et s'oxyder : les premiers restent isolés sous la forme d'un bouton (*bouton de retour*); les seconds, convertis en oxydes, sont absorbés par la coupelle : si, parmi ces derniers, on en trouve d'infusibles, ils n'en sont pas moins absorbés, pourvu qu'ils se trouvent associés à de fortes proportions d'autres oxydes fusibles. On pourra donc coupeller aussi bien l'argent que l'or et le platine; et tout métal, dont l'oxyde sera fusible, pourra jouer le rôle du plomb ; aussi le bismuth peut-il, à la rigueur, servir à la coupellation.

Nous n'entrerons pas dans les détails de cette opération ; ils sont tellement minutieux qu'on leur a consacré des traités spéciaux. Nous dirons seulement que les analyses faites par coupellation ne sont jamais d'une extrême exactitude, car l'influence des masses s'y oppose. En effet, la plus grande partie de l'oxyde de plomb est absorbée par la coupelle, et une autre partie se volatilise : or, chacune d'elles entraîne une proportion très-faible du métal précieux ; ce qui reste de celui-ci sur la coupelle ne peut donc pas représenter la totalité qui se trouvait dans l'alliage. En revanche, il renferme toujours de faibles quantités de plomb ; de sorte que, dans quelques cas, il peut y avoir une compensation fortuite ; mais toujours est-il que les causes d'erreur sont inhérentes au procédé. D'ailleurs, les pertes et les compensations varient notablement selon la température du fourneau. Une coupellation faite à une très-forte chaleur, entraînera une perte relativement considérable d'argent ; à une température beaucoup moindre, on pourrait avoir au contraire une augmen-

tation de poids dans le bouton de retour, parce qu'il y serait resté du plomb.

Ces différences éventuelles justifient la tolérance de la loi, relativement aux essais par coupellation. Le titre de la monnaie, avons-nous dit, doit être de 900 millièmes; et si un essai sort à 898 millièmes, ou à 902 millièmes, il est considéré comme également bon. Il en est de même pour la vaisselle et l'argenterie ordinaire : quoique leur titre légal soit de 950 millièmes, on ne peut pas les refuser si leur essai sort à 945 millièmes.

Cette tolérance, sanctionnée depuis longtemps par la loi, était la condamnation du procédé. Aussi Gay-Lussac en proposa-t-il un autre par voie humide, qui a été adopté par la Monnaie de Paris, sans que l'ancien ait jamais été interdit aux essayeurs du commerce.]

694. [**Essais de l'argent par voie humide.** — Le procédé inventé par Gay Lussac est fondé sur l'insolubilité du chlorure d'argent, sur la solubilité du chlorure de cuivre et sur l'emploi des liqueurs titrées.

Que l'on dissolve dans l'acide azotique pur un gramme d'argent également pur, et qu'on introduise dans cette liqueur une dissolution aqueuse de $0^{gr},541$ de chlorure de sodium (sel marin) : tout l'argent se précipitera à l'état de chlorure, et tout le sodium passera à l'état d'azotate de soude. Si on répète la même expérience avec l'argent des monnaies, il restera dans la liqueur $0^{gr},0541$ de chlorure de sodium; si tant est que l'argent dont on se sera servi, ait eu le titre exact de 900 millièmes : d'ailleurs, peu importe le titre de l'alliage, la quantité de chlorure de sodium, qui restera sans emploi, sera nécessairement proportionnelle à la quantité de cuivre de l'alliage lui-même. Qu'on suppose maintenant que l'on ait opéré, non pas sur 1 gramme d'alliage, mais sur la quantité qui est nécessaire pour décomposer $0^{gr},541$ de chlorure de sodium, et pour laisser dans la dissolution une faible portion d'argent : rien ne sera plus facile que d'apprécier cet excès au moyen d'une liqueur titrée de chlorure de sodium. En effet, admettons que chaque centimètre cube de cette liqueur titrée contienne la quantité de sel qui est nécessaire pour précipiter un milligramme d'argent; et qu'après en avoir versé successivement quatre centimètres cubes, la liqueur éclaircie par l'agitation ne se trouble plus au 5[e] centimètre : nous conclurons que la portion d'alliage, soumise à l'essai, ne contenait pas au delà de $1^{gr},004$ d'argent.

Voilà les principaux éléments de cette méthode d'essai. Dans la pratique, on fait usage non-seulement de liqueur titrée de chlorure de sodium, mais encore de liqueur titrée d'azotate d'argent; car il peut arriver qu'ignorant le titre d'un alliage, on ait versé un excès de chlorure de sodium : dans ce cas, on détermine cet excès par l'azotate d'argent. Enfin, il est d'usage de retrancher un demi-millième du titre maximum indiqué par l'essai. On conçoit la convenance de cette habitude, en songeant que si la liqueur titrée dit que l'argent d'un alliage ne dépasse pas certaines limites, elle ne dit pas s'il y en a un peu moins. Pour le cas qui nous a servi d'exemple, le 5e centimètre cube de liqueur titrée de sel marin, n'aurait donné aucune réaction, quand même l'alliage aurait contenu 1^gr,005 d'argent, au lieu de 1^gr,004.

Ainsi, les erreurs dans les essais par voie humide, ne dépassent pas, en moyenne, un demi-millième ; or, on sait que la loi a été obligée, pour les essais à la coupelle, d'admettre une tolérance de 2 millièmes au-dessus et au-dessous du titre légal. Cette différence considérable explique la préférence que le gouvernement a donnée au procédé par la voie humide.

Mais si la méthode de Gay-Lussac, pour l'exactitude des résultats et pour l'économie de temps, rejette loin d'elle la méthode par coupellation, elle est loin de la valoir, pour la constatation de faibles traces d'argent. Sous ce rapport, rien ne peut égaler la coupellation, qui décèle des millionièmes de métal précieux.

Cette remarque nous entraîne à parler des essais des minerais argentifères, quant à ce qui touche à leur richesse. Ce que nous allons en dire servira d'introduction à la métallurgie de l'argent.]

695. [**Essais des minerais argentifères.** — Ce que l'on se propose dans de pareils essais, c'est de faire passer dans le plomb l'argent des minerais, pour l'isoler ensuite au moyen de la coupellation. Or, c'est à quoi on peut parvenir par voie de *réduction*, ou par voie d'*oxydation*.

Si le minerai est naturellement oxydé, ou s'il le devient par le grillage, on le fond avec de la litharge et du flux noir (carbonate de potasse et charbon) : la litharge est réduite, les autres oxydes métalliques passent dans la scorie, qu'une addition convenable de carbonate de soude, et souvent de silice, rend liquide; le plomb renferme tout l'argent.

Si le minerai est sulfuré ou arsénié, on l'oxyde au moyen de l'action simultanée du nitre et de la litharge : à l'oxygène fourni par cet oxyde, en sus de celui qui proviendra du nitre, correspondra une quantité proportionnelle de plomb devenu libre : c'est dans ce métal que l'on trouvera tout l'argent. Les autres principes du minerai passeront dans les scories.

Enfin, tout minerai argentifère peut être essayé par *scorification* ; c'est-à-dire par le grillage, en présence de plomb. Pendant cette opération, l'oxygène de l'air agit à la fois sur les principes du minerai et sur le plomb ; mais il se forme des scories qui mettent de plus en plus ce dernier métal à l'abri de l'action oxydante ; de sorte que, une fois celles-ci bien liquéfiées (ce qui arrive aisément, lorsqu'on ajoute un peu de *borax*), si l'on verse le tout dans une lingotière, on obtient, d'une part ces scories, et d'autre part du plomb enrichi d'argent.

Quelque faible que soit la proportion de l'argent renfermé dans le minerai, on est sûr de la découvrir par la coupellation du plomb, si tant est que l'on ait opéré sur des quantités convenables de matière. On n'applique aucun des traitements dont nous venons de parler, aux minerais qui peuvent être coupellés directement, après leur avoir ajouté une certaine quantité de plomb métallique : tels sont certains *alliages natifs*, les *galènes pures*, certains *cuivres pyriteux*, et les *combinaisons naturelles halogéniques de l'argent*.

En résumé, veut-on analyser des monnaies d'argent ? qu'on suive la méthode de Gay-Lussac. Veut-on connaître la richesse de minerais argentifères ? qu'on fasse d'abord passer l'argent dans le plomb, par un des trois moyens que nous connaissons, puis qu'on coupelle ce plomb : pour peu que le minerai soit argentifère, il en laissera la preuve sur la coupelle. Aucun autre procédé ne pourra remplacer celui-là.]

EXTRACTION DE L'ARGENT.

[Les méthodes de traitement, pour les minerais argentifères, peuvent être réduites à deux : la méthode par *coupellation*, et la méthode par *chloruration*.

La première est appliquée aux galènes et à tous les minerais ou produits argentifères que l'on ne peut convenablement traiter que par voie de fusion. Nous ne parlerons pas de cette méthode ; nous en avons déjà une idée, d'après ce que nous avons dit

sur les essais préliminaires des minerais argentifères. Il s'agit toujours de concentrer l'argent dans le plomb, pour l'en retirer ensuite au moyen de la coupellation.

Par la méthode de chloruration on se propose de faire passer l'argent des minerais à l'état de chlorure. On y parvient en opérant tantôt à froid, tantôt à chaud.

Lorsque la chloruration est accomplie, l'extraction du métal peut se faire de deux manières : l'une, la plus usitée, consiste à faire passer l'argent du chlorure dans du mercure (*amalgamation*), d'où on l'extraira plus tard par la distillation. L'autre manière n'est pas encore assez répandue; elle consiste à dissoudre le chlorure d'argent dans le sel marin, et à précipiter l'argent par du fer.

En Europe, la chloruration est toujours séparée de l'amalgamation, et elle est pratiquée sous l'influence de la chaleur. En Amérique, au contraire, on procède presque toujours à froid, et les deux opérations s'exécutent simultanément.

Nous allons donner une idée sommaire de la méthode américaine; nous passerons ensuite à la méthode européenne, qui est connue sous le nom de méthode *saxonne*.

696. [**Extraction de l'argent par la méthode américaine.** — Les minerais destinés au traitement américain renferment l'argent à différents états. Il s'y trouve sous forme de métal, de sulfure simple ou multiple, de chlorure, de bromure; il est souvent associé à de l'arsenic, à de l'antimoine, etc., etc. La richesse des minerais varie de 2 à 3 millièmes. Après le bocardage et la porphyrisation, on en transporte 50 à 70,000 kilogrammes dans une vaste cour dallée (*patio*), où on les mêle avec 2 à 3 p. 0/0 de sel marin, et $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ p. 0/0 de *magistral*.

Cette substance est formée de pyrites cuivreuses grillées, et contient une proportion de sulfate de cuivre variable de 8 à 20 p. 0/0. On ajoute au mélange (opéré d'abord avec des pelles, puis par le piétinement des chevaux) les deux tiers de la quantité de mercure destinée à l'opération; quantité qui doit être égale environ à 6 fois le poids de l'argent à extraire. On mêle et on piétine de nouveau, après quoi on laisse la masse en repos : cependant, de temps à autre on fait de nouveaux piétinements.

La marche du travail est appréciée par l'aspect du mercure : tantôt on ajoute du magistral, si les réactions paraissent lentes, tantôt on ajoute de la chaux, ou des cendres, si les réactions sont trop énergiques. Après un laps de temps qui varie de 15 à

30 jours, le mercure est transformé en amalgame sec : alors on introduit dans la masse les $\frac{1}{4}$ du mercure restant, et 10 jours après, on y ajoute la dernière portion. Cela fait, on procède au *lavage*, opération qui a pour but de séparer l'amalgame. Le lavage s'exécute dans des cuves de bois ou de maçonnerie, où la matière est agitée par des râteaux mus par un manége : l'amalgame liquide se dépose au fond : on le filtre à travers de la toile à voiles, puis on le distille.

La théorie de ce procédé est très-complexe. Premièrement, le sel marin et le sulfate de cuivre du magistral se décomposent et donnent naissance à du bichlorure de cuivre. C'est donc par cette dernière substance que le minerai commence à être attaqué : par suite de cette action, il se forme déjà du protochlorure de cuivre, dont la proportion augmentera encore dès qu'on fera intervenir le mercure; très-simples d'abord, les réactions deviennent de plus en plus complexes, car ce dernier métal, le protochlorure de cuivre et le sel marin, vont y prendre part à leur tour.

Pour plus de clarté, nous séparerons dans le tableau suivant les matières qui exercent une action de celles qui la subissent.

MATIÈRES ACTIVES.	MATIÈRES QUI SUBISSENT L'ACTION.
Bichlorure de cuivre.	Argent natif.
Protochlorure de cuivre.	— combiné à un halogène (chlore, brome, etc.).
Mercure.	— à l'état de sulfure simple.
Sel marin (chlorure de sodium).	— — de sulfure multiple.
	— — de sulfarséniure, etc., etc.

Le bichlorure de cuivre peut céder la moitié de son chlore à l'argent natif, et le transformer en chlorure. Il peut en faire autant avec l'argent sulfuré, mais avec une lenteur qui sera d'autant plus grande, que le sulfure sera engagé dans d'autres combinaisons.

Le mercure s'amalgame avec l'argent natif, décompose facilement le sulfure, et moins facilement le chlorure. L'argent qui devient libre s'amalgame à son tour : les sulfures multiples ne sont presque pas attaqués.

Le protochlorure de cuivre réduit promptement le chlorure et le sulfure simple d'argent; très-lentement le sulfure complexe.

Le sel marin facilite, par sa présence, toutes ces actions. En dissolvant le chlorure d'argent, il le rend plus facilement ré-

ductible par le mercure; en dissolvant le protochlorure de cuivre, il en exalte l'action réductrice.

En somme, le bichlorure de cuivre tend à faire passer l'argent à l'état de chlorure; le protochlorure de cuivre, au contraire, tend à dégager l'argent de ses combinaisons; le mercure s'amalgame directement avec l'argent qu'il trouve libre, et indirectement avec celui qui est à l'état de chlorure.

Plusieurs autres résultats sont inévitables :

1° Formation d'*oxychlorure de cuivre;* conséquence de l'action de l'air sur le protochlorure.

2° Formation de *calomel* par suite de l'action réductrice que le mercure exerce sur le bichlorure de cuivre et sur le chlorure d'argent.

3° Tout ce qui est sulfure d'argent multiple, arséniosulfure, etc., échappe en grande partie à l'amalgamation.

En effet, il y a perte de mercure et d'argent, puisqu'on trouve de ce dernier métal et du calomel dans les résidus.

Si l'on discutait le traitement du *patio*, on le trouverait sans doute très-défectueux. Aussi plusieurs savants ont-ils voulu y introduire des améliorations radicales; mais on en est toujours revenu à l'ancien procédé, qui est encore tel qu'il fut inventé par Bartholomé de Médina en 1557. Tout défectueux qu'il est, ce procédé est encore celui qui, jusqu'à présent, convient le mieux dans les localités où l'usage en est consacré par une longue expérience.]

697. [**Extraction de l'argent par la méthode européenne, dite saxonne.** — La *méthode européenne* est appelée *méthode saxonne*, parce que c'est à Freiberg, en Saxe, qu'elle a été pratiquée pour la première fois sur une grande échelle. Elle se distingue par trois caractères essentiels :

1° La chloruration de l'argent et l'amalgamation n'ont pas lieu simultanément et dans le même appareil.

2° La chloruration est effectuée par le grillage en présence de sel marin.

3° L'amalgamation a lieu dans des tonnes rotatives en présence de fer. Ce dernier métal joue le rôle d'agent réducteur.

Les minerais que l'on destine au traitement saxon renferment au plus trois millièmes d'argent, dont la plus grande partie est à l'état de sulfure : ils doivent contenir aussi 20 à 30 p. 0/0 de pyrite cuivreuse; si la pyrite de fer manque, on l'ajoute, car elle

doit y jouer un grand rôle; si les autres sulfures y abondent, les minerais sont mauvais, et on les traite par fusion.

Le grillage dure 5 à 6 heures, et il a lieu, dans des fours à réverbère, sur du minerai auquel on ajoute 10 p. 100 de sel marin. Sous l'influence de la chaleur et de l'air, les sulfures métalliques, notamment le sulfure de fer, se changent d'abord en sulfates; plus tard ils se décomposent et dégagent des acides sulfureux et sulfurique : ce dernier réagit sur le chlorure de sodium, forme du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique; l'argent et les oxydes métalliques sont attaqués par cet hydracide et transformés en chlorures. Si le minerai n'avait pas contenu de pyrite de fer, il ne se serait pas formé d'acide sulfurique, et la chloruration aurait été plus lente; nous ne disons pas nulle, car le sel marin seul peut, sous l'influence de la chaleur, chlorurer, mais d'une manière incomplète, l'argent à l'état de métal autant que l'argent sulfuré.

Quand le minerai est grillé, on le pulvérise, on l'introduit dans des tonnes rotatives avec le tiers de son poids d'eau, et la dixième partie de son poids de fer laminé; on fait tourner pendant deux heures, puis on ajoute une quantité de mercure égale à la moitié du poids du minerai : encore 20 à 22 heures de rotation, et l'amalgamation est terminée.

Le tournage sans mercure a pour but de réduire le sesquichlorure de fer à l'état de protochlorure ; réduction qui se ferait plus tard en grande partie aux dépens du mercure. Le fer joue un rôle considérable dans l'amalgamation ultérieure : il facilite singulièrement cette opération en réduisant le chlorure d'argent ; sans lui, ce dernier composé serait réduit par le mercure d'une manière fort incomplète, et avec beaucoup de lenteur.

On fait sortir des tonnes l'amalgame, qu'on reçoit dans des sacs de coutil : il filtre en partie par son propre poids, en partie par pression.

La méthode saxonne est infiniment supérieure à la méthode américaine : le rendement y est plus grand, et la perte en mercure y est 7 à 8 fois plus faible. Théoriquement, il ne devrait même pas y en avoir du tout, car le mercure est là pour amalgamer et non pour réduire ; mais dans le fait, il y a une perte qui est due à des causes mécaniques. Malgré sa supériorité, la méthode saxonne ne peut pas souvent être appliquée en Amérique à cause de la rareté du combustible.

Au Pérou on exploite certains minerais argentifères sans avoir recours ni à l'amalgamation, ni à la coupellation. Les minerais, convenablement choisis, sont grillés avec du sel marin : l'argent passe ainsi à l'état de chlorure. Le minerai grillé étant soumis ensuite à l'action d'une dissolution saturée de chlorure de sodium, cède à ce liquide son chlorure d'argent. Celui-ci est plus tard décomposé par du fer, et l'argent se précipite.

En Allemagne et en Angleterre, on fait intervenir dans le grillage des minerais argentifères, du sel marin, et à la fois du sulfate de fer. Le produit du grillage est traité par de l'hyposulfite de soude destiné à dissoudre le chlorure d'argent qui s'est formé pendant le grillage, puis au moyen du sulfure de sodium on sépare, sous la forme de sulfure, tout l'argent de la dissolution.

Tels sont les principaux procédés à l'aide desquels on extrait les 12 à 1,500,000 kilogrammes d'argent que l'on verse tous les ans dans le commerce.]

RÉSUMÉ.

685. Après l'or, l'argent (Ag) est le métal le plus malléable et le plus ductile. Il fond vers 1000°; au-dessus de cette température il répand des vapeurs ; il absorbe de l'oxygène à chaud, et l'abandonne à froid. Au rouge blanc la vapeur d'eau est décomposée par l'argent. La densité de ce métal est = 10,5.

686. On prépare le *protoxyde d'argent* (AgO) en versant de la potasse dans une dissolution d'un sel d'argent. Cet oxyde est décomposé par la chaleur, et il est soluble dans l'ammoniaque. C'est une base énergique.

687. Le *sulfure d'argent* (AgS) cristallise en octaèdres. On le prépare en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution étendue d'un sel d'argent. Il est décomposé par le grillage : chauffé avec du sel marin, il passe à l'état de chlorure. Il a une grande tendance à se combiner avec d'autres sulfures.

688. Toutes les fois qu'on introduit dans une dissolution d'argent, soit un chlorure, soit de l'acide chlorhydrique, il se sépare du *chlorure d'argent* (AgCl), sous la forme d'une masse blanche caillebottée que la lumière noircit et que l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude dissolvent. Le chlorure d'argent est réduit par le fer, le zinc, l'hydrogène naissant, le mercure, le protochlorure de cuivre, les alcalis bouillants et surtout par l'acide iodhydrique ; enfin presque tous les sulfures métalliques décomposent, dans une certaine mesure, le chlorure d'argent par double échange.

688 *bis*. Le *bromure d'argent* (AgBr) n'est pas altéré par la lumière, mais il est soluble dans l'ammoniaque et dans les hyposulfites alcalins. L'*iodure d'argent* (AgI) est altéré par la lumière, et il est très-peu soluble dans les hyposulfites et l'ammoniaque. On le trouve dans la nature ainsi que le chlorure.

689. L'argent dissous dans l'acide azotique donne, par l'évaporation, des cristaux d'*azotate d'argent* (AgO,AzO^5). Ce sel, entretenu en fusion, noircit et devient *pierre infernale*. On sépare de l'azotate d'argent le cuivre qu'il pourrait contenir, en faisant digérer dans la dissolution du sel impur une certaine quantité d'oxyde d'argent. L'azotate d'argent est décomposé par la chaleur, l'hydrogène, les métaux des premières sections et le protochlorure de cuivre ammoniacal. Dans tous les cas l'argent est mis en liberté. Il est également décomposé par les substances organiques, notamment sous l'influence de la lumière. Il noircit la peau.

690. On reconnaît les sels d'argent insolubles à la couleur jaune qu'ils prennent lorsqu'on les fait bouillir avec du phosphate de soude ; s'ils sont solubles, on les reconnaît au précipité caillebotté auquel ils donnent lieu lorsqu'ils sont mis en contact avec un chlorure ou de l'acide chlorhydrique : ce précipité est soluble dans l'ammoniaque, et il est noirci par la lumière.

691-692. L'alliage le plus important de l'argent est celui qu'il forme avec le cuivre, et qui constitue la monnaie d'argent, la vaisselle, la bijouterie, etc. Avec l'aluminium, l'argent forme un alliage presque aussi dur que l'argent monétaire.

693. La *coupellation* est une opération qui a pour but de séparer les métaux précieux (argent, or, platine, etc.) des autres métaux qui les accompagnent : elle est fondée sur la propriété qu'ont les *coupelles* (formées généralement d'os calcinés) de ne pas se laisser imbiber par les métaux fondus, mais seulement par leurs oxydes liquéfiés.

694. Les *essais d'argent par voie humide* s'opèrent à l'aide de deux liqueurs titrées, l'une composée d'azotate d'argent, et l'autre de chlorure de sodium.

695. On *essaie les minerais d'argent*, en faisant passer l'argent qu'ils renferment dans du plomb que l'on coupelle par la suite.

696. On extrait l'argent par la *méthode américaine* en le faisant passer à l'état de chlorure, et ensuite à l'état d'amalgame : ces deux opérations se font simultanément en broyant ensemble le minerai argentifère, du sel marin, des pyrites cuivreuses grillées (*patio*) et du mercure.

697. On extrait l'argent par la *méthode européenne*, dite *méthode saxonne*, au moyen de la chloruration et de l'amalgamation, mais effectuées successivement. La chloruration, par le grillage du minerai avec du sel marin : l'amalgamation, par le contact prolongé du minerai grillé et chloruré avec du mercure et du fer métallique.

XLVIIe LEÇON

OR

SOMMAIRE. — 698. État de l'*or* dans la nature. — 699. Extraction de l'*or*. — 700. Essais pour l'or. — 701. Préparation de l'*or pur*. — 702. Propriétés de l'or pur. — 703. Préparation et propriétés du *sesquichlorure d'or*. — 704. Préparation du *sesquioxyde d'or* ou *acide aurique* à différents états d'hydratation et à l'état anhydre ; propriétés de ce dernier composé. — 705. *Protoxyde d'or* ; sa préparation et ses propriétés ; sa combinaison avec l'hyposulfite de soude. — 706. *Sulfures d'or* ; leur préparation et leurs caractères. — 707. Préparation du *pourpre de Cassius*. — 708. Caractères des *dissolutions auriques*. — 709. *Alliages de l'or*. — 710. Dorure au *mercure*. — 711. Dorure *par immersion* ou *au trempé*. — 712. Théorie de la dorure par immersion — 713. Dorure galvanique par un *courant extérieur*. — 714. Dorure galvanique par un *courant intérieur*. — 715. *Galvanoplastie*. — RÉSUMÉ.

OR.

Au = 98,18 ou 1217,19.

698. **État de l'or dans la nature.** — Nous avons déjà fait observer que généralement les métaux présentent d'autant moins de difficultés dans leur exploitation, que la date de leur découverte est plus reculée. L'*or* que l'on trouve non-seulement à l'état natif, mais souvent même à la surface de la terre, a dû être connu dès la plus haute antiquité. Tous les monuments historiques l'attestent ; ils nous apprennent de plus que l'or était hautement apprécié. Le prix que tous les peuples ont attaché et attachent encore à ce métal, doit être attribué spécialement à son inaltérabilité.

Les mines d'or les plus abondantes se trouvent en Amérique : l'Europe en possède d'assez riches, notamment dans l'Oural et l'Altaï (Russie). Il y a quelques années, l'or de la Russie représentait environ le sixième de ce que fournit le globe entier. Cette production s'élève à peu près à 50,000 kilogrammes par an : aujourd'hui ces rapports ont changé par suite des nouvelles exploitations de la Californie et de l'Australie.

On trouve l'or dans quelques sables quartzeux désagrégés, qui forment des alluvions très-étendues : on le trouve aussi dans les filons quartzifères, qui traversent ordinairement les terrains primitifs.

Il est presque toujours à l'état natif, tantôt en cristaux appartenant au système régulier, tantôt en dendrites et paillettes, ou en grains irréguliers, appelés *pépites*, lorsqu'ils atteignent une certaine grosseur.

Il est ordinairement allié à une quantité variable d'argent; quelquefois à du rhodium (Mexique); quelquefois à de l'argent et à du palladium (Brésil); souvent à du tellure et même à de l'iridium (Californie).

699. [**Extraction de l'or.** — On exploite surtout les alluvions aurifères. Les procédés varient suivant les pays, mais ils se résument en deux opérations principales : *lévigation* et *traitement du schlick par le mercure.* La première a pour but d'éliminer les matières terreuses et d'enrichir le sable ; la seconde, d'enlever à ce dernier le métal précieux : l'amalgame qui se forme ainsi est ensuite distillé.

Lorsque l'or des filons est accompagné de plomb ou de cuivre, on le traite de telle sorte qu'il se concentre dans ces deux métaux. On le sépare du plomb, par la *coupellation*, et du cuivre par la *liquation* ou l'*amalgamation.* Lorsque le cuivre aurifère sort des minerais sous forme de *cuivre noir*, on procède par liquation ; lorsqu'il en sort sous la forme de *matte*, on procède par amalgamation.

Quel que soit le procédé, l'or sera presque toujours allié à de l'argent : on l'en sépare en chauffant au rouge sombre, dans un vase poreux, et pendant 24 à 30 heures, l'alliage avec un ciment composé de sel marin et de brique pilée. La plus grande partie de l'argent passe à l'état de chlorure, et il est absorbé sous cette forme par le ciment : l'or est enfin amené à l'état de pureté par l'acide sulfurique bouillant, qui lui enlève le reste de l'argent. Ou bien encore, on ajoute à l'or argentifère la quantité nécessaire d'argent, pour que ce dernier métal soit alors dans la proportion de 3 à 1 ; on fond ensemble les deux métaux et on grenaille l'alliage : ensuite, on introduit dans une grande chaudière 3 kilogrammes d'acide sulfurique concentré pour 1 kilogramme de l'alliage grenaillé, et on fait bouillir le liquide pendant 3 heures, puis on décante, et on remplace le premier acide par du nouveau, qu'on fait bouillir à son tour pendant 2 heures ; alors on décante encore une fois. L'or, qui se réunit souvent en masse compacte, est divisé mécaniquement, et traité encore par du nouvel acide pendant une heure. Enfin, on lave le métal à l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci

ne contienne plus trace d'argent; on le sèche dans un vase en fonte, et on le fond au borax sans addition de nitre.]

700. [**Essais pour l'or.** — Lorsqu'il s'agit d'*essais*, on procède comme pour les essais *de l'argent*, et l'on finit toujours par la coupellation. Mais comme il est rare que le bouton de retour ne contienne pas d'argent, et même du cuivre, il est nécessaire de séparer ces deux métaux, afin de connaître la quantité réelle de l'or que l'on cherche. On y parvient en traitant le bouton par de l'acide azotique, qui ne dissout que l'argent et le cuivre; et, pour que le *départ* soit complet, on a soin que, dans le bouton, l'argent soit à l'or dans la proportion de 3 à 1. Comme ce rapport n'existe jamais, on ajoute au bouton la quantité d'argent qui est nécessaire pour l'obtenir : c'est ce que l'on désigne sous le nom d'*inquartation*. Si, dans cette opération, l'argent n'était pas en excès sur l'or, ce dernier métal (probablement par une influence de masse) empêcherait les dernières portions d'argent d'être enlevées par l'acide; dès lors l'essai serait inexact.]

701. **Préparation de l'or pur.** — L'or du commerce n'est jamais pur : celui des monnaies contient du cuivre. Pour l'avoir très-pur, on dissout l'or ordinaire dans l'eau régale, et on évapore la dissolution jusqu'à siccité; on reprend le résidu par l'eau distillée, on filtre le liquide et on y ajoute du sulfate de fer. Ce sel, qui a une grande tendance à se suroxyder, décompose l'eau pour s'emparer de son oxygène; l'hydrogène qui provient de cette décomposition enlève le chlore à l'or, qui se précipite, sous forme d'une poudre brune très-divisée. Cette poudre lavée d'abord avec de l'acide chlorhydrique faible, puis avec de l'eau, fondue ensuite avec un peu de borax et de nitre, donnera un culot d'or chimiquement pur.

702. **Propriétés de l'or pur.** — L'or, vu par réflexion est jaune; par transmission, il est vert bleuâtre; lorsque la lumière réfléchie renferme très-peu de rayons blancs, il est rouge. Il affecte différentes formes géométriques qui dérivent toutes du cube. Sa densité est 19,5. Il est le plus inaltérable et le plus ductile de tous les métaux : aussi peut-on le réduire en feuilles tellement minces, qu'il en faut 10,000 pour faire l'épaisseur d'un millimètre : avec un gramme d'or, on peut faire un fil de 3,000 mètres de longueur. C'est par suite de ces propriétés que l'on est obligé de l'allier avec du cuivre pour en faire de la monnaie : le cuivre lui donne de la dureté et le *frai* devient alors moins considérable.

L'or est loin d'être aussi tenace qu'il est ductile. Un fil d'or de 2mm d'épaisseur se casse par l'effet d'un poids de 68 kilogrammes.

On a observé que l'or perd de sa ténacité lorsqu'on le bat ou qu'on l'étire, et qu'il faut le recuire pour lui rendre ses propriétés primitives. On a aussi remarqué qu'il devient aigre, quand, après l'avoir fondu, on le coule dans une lingotière qui ne serait pas chaude. En l'exposant à une haute température, cette aigreur disparaît. Il fond à 32° du pyromètre de Wedgwood, c'est-à-dire à environ 1200° du thermomètre à air : à l'état de fusion, il répand une lumière d'un vert bleuâtre, et il émet des vapeurs qu'on reconnaît à la perte de poids qu'éprouve le métal fondu, et à la coloration pourpre que prend une coupelle avec laquelle on recouvre le creuset où l'or est en fusion. L'or allié avec du cuivre, tel que celui des monnaies, est encore plus volatil que l'or pur et que l'or allié avec de l'argent. (Napier.) Aussi est-on exposé à subir des pertes lorsqu'on maintient en fusion à une haute température l'or des monnaies.

Dans aucun cas, l'or ne s'oxyde au contact de l'air : bien plus, lorsqu'on est parvenu à l'oxyder par des moyens détournés, son oxyde se décompose à une température très-basse. De tous les métalloïdes, il n'y a que le chlore et le brome qui l'attaquent à froid : le phosphore, l'arsenic et l'or ne se combinent qu'à chaud : presque tous les métaux peuvent s'allier avec lui, et le mercure le dissout très-facilement.

Aucun acide (l'acide sélénique excepté) et aucun alcali n'attaquent l'or : l'eau régale seule le dissout, parce que ce liquide est une source de chlore : aussi, toutes les fois que l'acide chlorhydrique est mêlé à quelque substance pouvant lui faire dégager du chlore (acide chromique, bioxyde de manganèse, etc., etc.), il dissout l'or d'une manière sensible. Bien que ce métal résiste à l'action de l'hydrogène sulfuré, il n'en est pas moins dissous par les polysulfures alcalins : ces composés le font d'abord passer à l'état de sulfure et se combinent ensuite avec lui, pour former des espèces de doubles sels, dans lesquels l'or fait partie du principe électro-négatif.

Si l'or était aussi peu fusible que le platine, il serait le métal le plus utile aux chimistes, à cause de son inaltérabilité.

SESQUICHLORURE D'OR.

$Au^2Cl^3 = 302,86$ ou $3785,63$.

703. **Préparation et propriétés du sesquichlorure d'or.** — Une dissolution d'or dans l'eau régale, évaporée jusqu'à cristallisation, donne de longues aiguilles d'un jaune clair, formées de *sesquichlorure d'or* et d'*acide chlorhydrique* : ces cristaux, exposés à une température graduellement croissante, fondent en un liquide rouge brun, qui se fige en aiguilles prismatiques composées de *sesquichlorure d'or* sans excès d'acide chlorhydrique, et dont 100 parties renferment :

Or......................	64,84
Chlore..................	35,16
	100,00

Le sesquichlorure d'or, entretenu à la température de 16°, perd les $\frac{2}{3}$ de son chlore, et devient *protochlorure* Au^2Cl.
Il contient alors :

Or......................	84,69
Chlore..................	15,31
	100,00

Au-desus de 200°, le *protochlorure* lui-même se décompose et abandonne tout son chlore : il est insoluble, et n'est affecté à aucun usage spécial. Le sesquichlorure, au contraire, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa dissolution est, en quelque sorte, le point de départ pour arriver à toutes les autres préparations auriques.

La dissolution de sesquichlorure d'or est décomposée par la lumière : en effet, les parois intérieures des flacons de verre qui contiennent ce liquide se recouvrent peu à peu d'une couche de métal, et finissent par se dorer. Elle est aussi décomposée par l'hydrogène et le platine réunis, fait facile à constater en introduisant un fil de platine dans un tube plein d'hydrogène et reposant sur une dissolution de sesquichlorure d'or. Les corps réducteurs proprement dits décomposent à leur tour la dissolution d'or avec une grande promptitude. Les sels à base de protoxyde de fer y produisent instantanément un précipité brun d'or très-divisé : le protochlorure d'étain y détermine un dépôt

d'un beau rouge foncé (*pourpre de Cassius*, combinaison d'or, d'étain et d'oxygène). L'acide oxalique met en liberté le métal et passe à l'état d'acide carbonique. Voici comment on explique cette réaction :

$$\underbrace{Au^2Cl^3}_{\text{Sesquichlorure d'or.}} + \underbrace{3C^2O^3,HO}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{2Au}_{\text{Or.}} + \underbrace{6CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{3HCl}_{\text{Acide hydrochlorique.}}$$

La peau même paraît réduire le sesquichlorure d'or, si on en juge par les taches violettes produites par son contact. Enfin, il est réduit par certains acides inférieurs, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone, le phosphore, les matières végétales et animales.

Les réactions ne manquent donc pas pour reconnaître les dissolutions auriques; cependant, les réactifs les plus employés dans ce but sont le protosulfate de fer et le protochlorure d'étain.

Le sesquichlorure d'or a une grande tendance à se combiner avec d'autres chlorures : aussi connaît-on beaucoup de chlorures doubles, ou, si l'on veut, beaucoup de *chlorosels auriques*. Les plus employés et les mieux définis sont ceux qui, outre l'or, renferment des métaux alcalins. Voici leurs formules :

$KCl,Au^2Cl^3 + 5\,aq$ = Chlorure d'or et de potassium [1].
$NaCl,Au^2Cl^3 + 4\,aq$ = Chlorure d'or et de sodium [2].
$AzH^4Cl,Au^2Cl^3 + 2\,aq$ = Chlorure d'or ammoniacal [3].

Si l'on verse de l'ammoniaque liquide dans une dissolution de sesquichlorure d'or, il se forme un précipité jaune qui renferme du chlore, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et de l'or. Cette substance détone avec violence lorsqu'on la chauffe à 140°. On ignore si c'est un chloramidure ou un chlorazoture d'or. Si

1	Chlorure de potassium	17,66
	Sesquichlorure d'or	71,68
	Eau	10,66
		100,00
2	Chlorure de sodium	14,71
	Sesquichlorure d'or	76,24
	Eau	9,05
		100,00
3	Hydrochlorate d'ammoniaque	14,29
	Sesquichlorure d'or	80,91
	Eau	4,80
		100,00

cette combinaison reste en contact avec de l'ammoniaque, elle perd tout son chlore, brunit, et devient plus détonante encore : alors sa composition peut être représentée par la formule

$$[Au^2O^3, (AzH^3)^2, HO].$$

SESQUIOXYDE D'OR OU ACIDE AURIQUE.

$Au^2O^3 = 220{,}36$ ou $2754{,}38$.

704. **Préparation du sesquioxyde d'or ou acide aurique à différents états d'hydratation, et à l'état anhydre. Propriétés de ce dernier composé.** — Lorsqu'on verse de la potasse sur une dissolution de sesquichlorure d'or, il n'y a point de précipité ; mais si, après avoir fait bouillir le mélange, on y ajoute un léger excès d'acide acétique, il se forme un dépôt pulvérulent jaune de *sesquioxyde d'or* ou *acide aurique* (Au^2O^3).

On considère ce produit comme étant un acide, parce qu'il ne se combine qu'avec des bases et notamment avec la potasse. Cela explique le procédé de sa préparation.

Peltier obtenait l'acide aurique en faisant digérer à chaud une dissolution de sesquichlorure d'or avec un excès de magnésie : il se forme un aurate insoluble qui, bouilli avec de l'acide azotique, se décompose, donne naissance à de l'azotate de magnésie, tandis que l'acide aurique devient libre sous la forme d'une poudre jaune hydratée.

Suivant M. Figuier, on peut obtenir l'acide aurique en saturant une dissolution de sesquichlorure d'or par du carbonate de soude, et en faisant bouillir la liqueur : presque tout l'acide aurique se précipite sous la forme d'une poudre brune hydratée

$$(Au^2O^3 + 8 \text{ aq.})$$ [1].

Si l'on ajoute à la liqueur une nouvelle quantité de carbonate de soude, et si, après l'avoir exactement saturée avec de l'acide sulfurique, on la fait encore bouillir, le reste de l'acide aurique se déposera à son tour, mais dans un état différent d'hydratation ($Au^2O^2 + 10$ aq)[2]. Exposés à l'action de la chaleur, ces deux

1
Acide aurique	75,43
Eau	24,57
	100,00

2
Acide aurique	71,54
Eau	28,46
	100,00

hydrates deviennent anhydres, et renferment alors :

Or	89,12
Oxygène	10,88
	100;00

L'acide aurique se décompose sous l'influence de la lumière, de la chaleur et des corps réducteurs. Aucun oxacide ne peut l'attaquer ; il n'en est pas de même des hydracides, et notamment de l'acide chlorhydrique, qui le transforme en sesquichlorure d'or. On n'est jamais parvenu à réduire l'acide aurique à l'état de *protoxyde*, ce qui prouve que les deux éléments sont unis par une faible affinité.

PROTOXYDE D'OR.

$Au^2O = 204,36$ ou $2554,38$.

705. **Protoxyde d'or, sa préparation et ses propriétés : sa combinaison avec l'hyposulfite de soude.** — Pour préparer le *protoxyde d'or*, il faut faire digérer le protochlorure d'or (Au^2Cl) dans une dissolution de potasse : il se forme ainsi une poudre violette insoluble, décomposable environ à 250°, qui ne se salifie pas, et que l'acide chlorhydrique dédouble en sesquichlorure et en or métallique.

Le protoxyde d'or renferme :

Or	96,09
Oxygène	3,91
	100,00

Bien que cet oxyde ne soit pas directement salifiable, toutefois on connaît une combinaison de protoxyde d'or avec l'acide hyposulfureux, et un *hyposulfite double de protoxyde d'or et de sodium*, dont la découverte est due à MM. Gélis et Fordos.

On prépare ce dernier sel en précipitant, par l'alcool, un mélange de deux dissolutions concentrées, l'une de sesquichlorure d'or, l'autre d'hyposulfite de soude : le précipité est purifié par des dissolutions dans l'eau et des précipitations successives par l'alcool. Ce sel double est incolore et cristallisé en aiguilles déliées ; il est très-soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool,

et d'une saveur sucrée. Sa composition est représentée par la formule

$$[(NaO,S^2O^2)^3 + Au^2O,S^2O^2 + 4\ aq].$$

Convenablement chauffé, ce sel laisse pour résidu de l'or métallique et du sulfate de soude; l'acide azotique le décompose en donnant lieu à un dépôt d'or.

L'or se trouve tellement dissimulé dans ce composé qu'il n'est décelé ni par le sulfate de fer, ni par le protochlorure d'étain, ni par l'acide oxalique. Lorsqu'on en traite la dissolution aqueuse par du chlorure de barium, il se dépose un hyposulfite double d'or et de baryte, dont la composition ressemble à celle du sel double alcalin, d'où il sort. Si, au moyen de l'acide sulfurique, on enlève toute la baryte du dépôt salin, on a pour résidu l'*hyposulfite de protoxyde d'or*.

L'hyposulfite double d'or et de soude est employé pour fixer les images daguerriennes.

SULFURES D'OR

Protosulfure d'or..... $= Au^2S = 212,36$ ou $2654,38$.
Sesquisulfure d'or.. . $= Au^2S^3 = 244,36$ ou $3054,38$.

706. **Sulfures d'or : leur préparation et leurs caractères.** — Si l'on fait traverser une dissolution bouillante de sesquichlorure d'or par un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient un dépôt brun foncé de *protosulfure d'or*, composé :

d'Or........................	92,47
de Soufre................	7,53
	100,00

Si la dissolution est froide, on aura un dépôt jaune brun de *sesquisulfure d'or*, qui contiendra :

Or..........	80,37
Soufre..................	19,63
	100,00

Les deux produits correspondent, par leur composition, aux deux chlorures et aux deux oxydes du même métal.

Les tendances électro-négatives des composés auriques font

pressentir que le sesquisulfure d'or jouera, vis-à-vis des autres sulfures, le rôle de *sulfacide* : en effet, non-seulement il se combine avec une multitude de sulfures métalliques, mais par la manière dont il se comporte avec les *hydrosulfates des sulfures alcalins*, il témoigne de la nature de son rôle. Lorsqu'il est mis en contact avec ces derniers composés, il en chasse l'acide sulfhydrique : c'est-à-dire, que c'est un acide qui en chasse un autre.

On peut préparer le sesquisulfure d'or par voie directe, en faisant digérer de l'or en poudre dans du polysulfure de potassium (foie de soufre). Le soufre qui se trouve en excès dans cette dernière substance se combine avec l'or; le sulfure qui en résulte se combine à son tour avec le sulfure de potassium pour former un *sulfosel soluble*, dont il est l'élément électro-négatif.

Stahl remarqua ce fait, en cherchant à découvrir de quelle manière les Hébreux avaient pu, sans un miracle, boire le veau d'or en punition de leur idolâtrie. Dans son ouvrage intitulé : *De vitulo aureo*, il suppose que l'or avait dû être amené à l'état de sulfure double.

Le sesquisulfure d'or est employé dans la décoration céramique, et spécialement dans le but de donner à la dorure sur porcelaine l'aspect chatoyant auquel on donne le nom de *bourgos*.

POURPRE DE CASSIUS.

707. **Préparation du pourpre de Cassius.** — On n'est pas encore d'accord sur la composition du *pourpre de Cassius*, substance à laquelle la peinture vitrifiable doit ses belles couleurs carminées, et que Cassius découvrit en 1683. Cette incertitude provient des différents procédés de préparation, qui ne donnent pas précisément le même produit ; toutefois, lorsqu'on adopte une méthode à résultat constant, on reconnaît dans ce corps la présence de l'étain et de l'or, l'un et l'autre à l'état d'oxyde. Sa composition la plus probable semble être celle d'un *double stannate de protoxyde d'or et d'étain.*

$$[(Au^2O,SnO^2),(SnO,SnO^2) + 4\ aq].$$

Pour l'obtenir toujours avec cette même composition, on peut user du procédé suivant : on plonge quelques lames d'étain

dans une dissolution de sesquichlorure d'or, neutre autant que possible, et qui doit être étendue de telle sorte que pour un gramme d'or, il y en ait 4 d'eau. Après quelques instants, il se forme un dépôt léger floconneux d'un beau pourpre, qu'on lave par décantation, et que l'on conserve d'ordinaire sous l'eau.

Il est fort remarquable que l'or, dont l'affinité pour l'oxygène est si faible, s'oxyde pourtant avec une certaine facilité par cette sorte d'influence encore incomprise qu'on appelait autrefois *affinité prédisposante*, et que M. Liebig considère comme un phénomène de *mouvement communiqué*. Des expériences de Gay-Lussac ont fait connaître que si l'on traite par l'acide azotique un alliage d'argent, d'étain et d'or, il se forme du pourpre de Cassius : mais l'or par lui-même n'étant pas attaqué par l'acide azotique, il faut en conclure qu'il l'est dans ce cas, parce que son oxyde peut se combiner avec un autre oxyde qui se forme en même temps. Sans l'oxydation de l'étain, celle de l'or n'aurait pas eu lieu.

Cette observation ne s'applique pas seulement au cas où l'action oxydante est énergique; M. Sarzeaud a trouvé du pourpre de Cassius dans d'anciennes monnaies d'argent qui étaient enfouies dans la terre, probablement depuis des siècles. Il est évident que l'argent avec lequel on avait fait ces pièces était impur, et contenait de l'or et de l'étain dont l'oxydation avait déterminé celle de l'autre métal; car une pièce d'or enterrée ne s'oxyde jamais.

708. **Caractères des dissolutions auriques.** — Les dissolutions d'or ont toujours la réaction acide, quelque soin que l'on ait pris pour les rendre neutres. A froid, la potasse ne les trouble pas, mais à chaud elle y fait naître un dépôt rougeâtre d'oxyde d'or, si on la sature par un acide.

L'ammoniaque donne lieu à un précipité jaune d'*or fulminant*, et les sulfures alcalins, ainsi que l'hydrogène sulfuré, à un dépôt noir de sulfure d'or.

Le protochlorure d'étain colore en rouge brun foncé les dissolutions auriques.

Le protosulfate de fer les colore en vert violet, coloration qui est due à de l'or extrêmement divisé.

L'acide oxalique à chaud met en liberté le métal des dissolutions auriques; mais comme, dans ce cas, l'or n'est pas très-divisé, l'aspect de la liqueur est d'un jaune mat.

ALLIAGES DE L'OR

709. **Alliages de l'or.** — L'or peut s'allier avec un très-grand nombre de métaux, et dans l'acte de la combinaison il y a dilatation ou contraction, selon la nature du métal. L'or et le fer s'unissent en toutes proportions : $\frac{1}{11}$ de fer donne à l'or un aspect gris pâle, et le rend plus dur. L'or gris des bijoutiers est un alliage d'or et de fer, dans lequel ce dernier métal entre pour $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$.

Le zinc, le bismuth et le plomb rendent l'or cassant. Le bismuth, par ses vapeurs, peut même en diminuer considérablement la ductilité : un demi-millième de plomb en fait autant : on sait qu'il suffit de déposer un bouton d'or chaud sur du clinquant (alliage de zinc et de cuivre) pour que cet or devienne aigre.

On a utilisé la propriété qu'a l'argent de rendre verdâtre l'or pour faire des bijoux ayant cette nuance. L'or vert est composé de 71 parties d'or et 29 parties d'argent.

Le cuivre et l'or s'allient en toutes proportions : le premier de ces deux métaux rehausse la couleur du second, lui donne de la dureté et le rend moins ductile.

Pour que les bijoux aient certaines nuances métalliques variables selon la mode, on les *met en couleur*, tantôt en déposant sur leur surface une couche très-mince de cuivre, tantôt en enlevant à la surface elle-même une partie de cuivre qui est propre à l'alliage. On effectue cette soustraction en chauffant d'abord les objets au rouge sombre, et en les plongeant dans l'acide azotique après qu'ils sont refroidis.

On peut encore mettre en couleur les bijoux en les laissant séjourner pendant 20 minutes dans une pâte composée de nitre, d'alun, de sel marin et d'eau. Ces matières réagissent les unes sur les autres, et du chlore devient libre : cet agent attaque l'alliage, l'or se précipite, et le cuivre seul reste dissous.

La monnaie d'or française renferme 900 millièmes d'or et 100 millièmes de cuivre. La loi tolère 2 millièmes au-dessous ou au-dessus du titre légal. Le titre des médailles est de 916 millièmes, la tolérance est la même que pour la monnaie : elle est de 3 millièmes pour les bijoux.

DORURE

[Parmi les alliages d'or et de cuivre, il faut citer celui qui se forme à la surface des objets confectionnés avec ce dernier métal lorsqu'on les dore par voie sèche.

Tous les objets de cuivre doré ne doivent pas être considérés comme recouverts d'une mince pellicule d'alliage de cuivre et d'or ; ceux qui sont dorés par des *moyens galvaniques*, ou bien au *trempé*, ne le sont que d'une couche d'or très-mince. En effet, si l'on dissout dans l'acide azotique un objet doré par voie sèche, la pellicule d'or qui reste indissoute est brillante à la surface extérieure et brune à l'intérieure, tandis que celle laissée par un objet qui aurait été doré par voie humide a les deux surfaces également brillantes. Or on sait que l'or qui fait partie d'un alliage, et qu'un acide met en liberté, est toujours terne.

Aujourd'hui on ne dore guère que par voie humide. C'est un progrès sous le double rapport de l'économie et de la santé des ouvriers. Cependant la dorure des bronzes se fait encore par la voie sèche. On conçoit qu'une industrie montée depuis longtemps sur une grande échelle n'ait pas pu être anéantie tout à coup par une nouvelle découverte ; aussi n'en dirons-nous que quelques mots en parlant des divers procédés de dorure se rattachant à l'application des métaux sur les métaux.

On peut dorer par trois moyens différents : deux essentiellement chimiques, le troisième purement physique, en ce sens que l'affinité n'y joue aucun rôle.]

710. [**Dorure au mercure.** — Le plus ancien des deux procédés chimiques est celui qui est connu sous le nom de *dorure au mercure*. Voici en quoi il consiste : on commence par faire passer sur la pièce bien décapée une brosse de fil de laiton (gratte-brosse) préalablement trempée dans de l'azotate de mercure, puis avec l'extrémité de la même brosse on applique un peu d'un amalgame composé de 1 partie de mercure et de 2 parties d'or. Cette opération est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour que la surface entière de la pièce soit uniformément recouverte. On la lave, on la sèche, puis on la chauffe : par suite de l'action de la chaleur, le mercure se volatilise, et la surface reste dorée : on la brunit pour lui donner de l'éclat. L'emploi de l'azotate de mercure liquide a pour objet de recouvrir d'une légère couche de ce métal la surface de la pièce ; lors-

qu'un amalgame d'or couvrira cette couche, à la première impression de chaleur il se formera un nouvel amalgame d'or et de cuivre : une chaleur élevée volatilisera le mercure, tandis que les deux autres métaux resteront combinés à l'état d'alliage.

C'est dans la préparation de l'amalgame d'or et dans la volatilisation ultérieure du mercure qu'est tout le danger pour la santé des ouvriers ; danger qui a considérablement diminué depuis que les fourneaux à dorure sont construits de telle sorte que leur puissant tirage empêche les vapeurs mercurielles de se répandre, et de séjourner dans les ateliers.

Cependant, soit que cette invention, que l'on doit à Darcet, n'atteigne pas complétement le but, soit qu'on ne l'applique pas avec toutes les précautions nécessaires, on a souvent à déplorer, chez les ouvriers doreurs, des maladies qui, par la spécialité de leurs caractères, ne peuvent être attribuées qu'à l'action délétère des vapeurs mercurielles.]

711. [**Dorure par immersion, ou au trempé.** — Le procédé chimique qui n'implique pas ces inconvénients a été découvert par M. Elkington. Il est connu sous le nom de procédé *par immersion* ou *au trempé*. Bien qu'il ne soit applicable qu'au cuivre, il n'en est pas moins fort utile, car il peut servir pour dorer les objets très-déliés qui n'auraient pas supporté la dorure au mercure. Au surplus, si les bronzes ne peuvent pas être dorés par immersion, ils peuvent l'être parfaitement et avec autant d'économie par la voie galvanique : c'est ce que nous démontrerons un peu plus loin.

Voici comment on pratique la *dorure au trempé*.

On prépare du chlorure d'or en dissolvant 10 parties de ce métal dans 75 parties d'eau régale composée de proportions égales d'acide chlorhydrique, d'acide azotique à 36°, et d'eau ; on y ajoute ensuite, par petites fractions, 300 parties de bicarbonate de potasse : dès que toute effervescence sera terminée, on verse le mélange dans une marmite de fonte à parois intérieures dorées, où doivent se trouver encore 300 parties de bicarbonate de potasse dissous dans 2,000 parties d'eau. Le bain sera prêt dès qu'on aura fait bouillir le tout pendant deux heures, en ayant soin de remplacer par de nouvelle eau celle qui s'évapore.

Les bijoux bien décapés et réunis par paquets sont immergés successivement, dans un bain formé d'acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, dans de l'eau pure, dans un autre bain renfermant de l'azotate de mercure, encore dans de l'eau, et enfin

dans le bain d'or où ils séjourneront pendant une demi-minute. On les sort, on les lave et on les dessèche dans de la sciure de bois chaude.

Cela fait, il ne reste plus qu'à les *mettre en couleur*. A cet effet, on plonge ces bijoux dans une dissolution aqueuse bouillante d'une partie de sulfate de zinc, deux parties de sulfate de fer et six parties d'azotate de potasse ; ensuite on les fait sécher à un feu assez vif jusqu'à ce qu'ils brunissent ; enfin on les lave à l'eau pure.

La supériorité de ce procédé est manifeste ; car à une très-grande économie et à une facile application aux objets les plus délicats et d'une grande ténuité, il joint une très-grande célérité dans l'opération. L'or déposé sur un kilogramme de bijoux ne dépasse guère le poids de deux grammes ; le prix de dorure est de 20 francs, tandis que par l'ancien procédé il était de 50, et même de 120, lorsque les objets étaient très-fins. Enfin la dorure par immersion l'emporte sur la dorure au mercure, car elle n'exerce aucune influence fâcheuse sur la santé des ouvriers.]

712. [**Théorie de la dorure par immersion.** — Le sesquichlorure d'or (Au^2Cl^3) est attaqué à la fois par la potasse et par le cuivre des bijoux : la première lui enlève le tiers du chlore, le second les deux autres tiers ; de sorte que l'on aura du chlorate de potasse, du bichlorure de cuivre et de l'or. Cette théorie semble d'accord avec les faits, car autant d'équivalents d'or deviennent libres, autant d'équivalents de cuivre entrent en dissolution ; en outre, il s'opère un dégagement d'acide carbonique : ce qui doit être si le chlore attaque le bicarbonate de potasse pour faire un chlorate.

Cette théorie est ingénieuse, mais elle n'est pas à l'abri de la critique : on y suppose le cuivre et le bicarbonate de potasse aux prises avec le sesquichlorure d'or ; cependant il semble difficile que tel soit l'état de ce métal au moment de l'immersion.]

713. **Dorure galvanique par un courant extérieur.** — [Ce procédé est aussi supérieur à celui par immersion que ce dernier l'est au procédé par le mercure. Cette immense supériorité lui vient de son application non-seulement à l'or, mais à beaucoup d'autres métaux : ainsi un métal quelconque peut être *doré, argenté, platiné, palladé, zingué, cuivré, bronzé*, etc., etc. En outre, célérité d'exécution, facilité de déposer l'or ou tout autre métal avec une épaisseur voulue, possibilité de rendre les

objets métalliques communs aussi utiles pour certains usages que s'ils étaient en or, enfin nulle crainte d'insalubrité. A tous ces avantages il faut ajouter la modicité du prix.

Avant de décrire le procédé, il est nécessaire de nous rappeler quelques faits.

1° Lorsqu'une dissolution saline métallique se trouve placée entre les deux pôles d'une pile et leur sert de communication, elle se décompose de telle sorte que l'acide du sel et l'oxygène de l'eau se portent au pôle positif, tandis que l'hydrogène et la base se portent au pôle négatif. Si la base du sel contient un métal appartenant à une des quatre dernières sections, elle se décompose à son tour; son oxygène, se trouvant à l'état naissant, se combine avec l'hydrogène, et le métal arrive seul au pôle négatif.

2° Presque tous les cyanures métalliques sont solubles dans les cyanures alcalins, et forment des cyanures doubles. Si une dissolution de cette nature se trouve sur le passage d'un courant électrique faible, le cyanure métallique proprement dit se décomposera le premier ; son métal se portera au pôle négatif où il se décomposera en couches continues, son cyanogène se portera au pôle positif. Si, au premier pôle, il se trouve, par exemple, un objet de cuivre, et que le cyanure qui se décompose soit celui d'or, évidemment l'objet de cuivre se couvrira d'une couche de ce métal précieux ; si au second pôle se trouve de l'or, il est encore évident que le cyanogène se combinera avec ce métal à mesure qu'il y arrive; en sorte qu'il se déposera d'un côté autant d'or qu'il s'en dissoudra de l'autre, pourvu toutefois que les surfaces des deux pôles soient à peu près les mêmes.

Cela posé, nous concevrons sans peine le procédé suivi en grand pour *dorer galvaniquement*. Voici en quoi il consiste :

On prépare un bain formé de 10 parties de cyanure de potassium, de 1 partie de cyanure d'or et de 100 parties d'eau distillée ; ou bien encore, pour plus de commodité, on dissout dans 100 parties d'eau distillée 10 parties de cyanoferrure jaune de potassium (prussiate jaune de potasse du commerce) et 1 partie de sesquichlorure d'or, neutre autant que possible : on filtre, et à la liqueur filtrée on ajoute, par petites portions, une dissolution de potasse jusqu'à ce qu'il se manifeste une faible réaction alcaline. Ce bain est placé dans une cuve de bois mastiqué (*fig.* 184).

CC', cuve contenant le bain, *tt'*; *vv'*, tiges métalliques dorées

placées un peu au-dessous du niveau supérieur du liquide, et communiquant, l'une $v\,v'$ avec le pôle positif +, l'autre $t\,t'$ avec le pôle négatif — de la pile ; o, o', deux lames d'or ne communi-

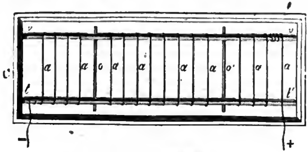


Fig. 184. — Plan d'une cuve à dorer.

quant qu'avec la tige vv', et destinées à se dissoudre à mesure que la dorure s'opère : a, a, a, tringles mobiles en laiton doré auxquelles on suspend les objets que l'on veut recouvrir : les extrémités des tringles appuyées sur la tige positive vv' seront isolées.

La température du bain doit être de 15° à 20°, et l'immersion durera selon l'épaisseur de la couche d'or. La figure 185 peut

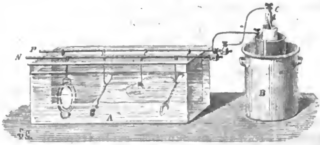


Fig. 185. — Appareil pour la dorure galvanique à courant extérieur.

A cuve de cristal ou de porcelaine contenant le bain aurifère.
B élément de la pile de Bunsen.
C charbon de la pile d'où part le courant positif.
P tringle qui sert de pôle positif à laquelle on peut suspendre des lames d'or.
N tringle qui sert de pôle négatif à laquelle sont suspendus les objets à dorer.

donner une idée d'un petit appareil servant à la dorure galvanique.

Répétons encore que l'immense avantage de ce procédé consiste dans son application générale. Le métal, dont la dorure di-

recte ne serait pas solide, pourrait être recouvert préalablement par une couche d'un autre métal qui n'aurait pas le même inconvénient : ainsi le fer, le zinc, l'acier, l'étain, le plomb ne peuvent pas être directement dorés d'une manière aussi solide que l argent, le bronze, le laiton, le maillechort ; mais il n'en sera plus de même si l'on commence par les recouvrir d'une couche de cuivre.

Un autre avantage, c'est de pouvoir déposer sur un métal une couche aussi épaisse que l'on voudra d'un autre métal. Ceci mérite une attention spéciale, surtout de la part des chimistes, car ils pourront se procurer des ustensiles qui, dans quelques cas, leur serviront comme s'ils étaient en or ou en platine, par cela seul que leur surface sera dorée ou platinée.

D'après les observations de M. Barral, une capsule de cuivre qui, après avoir été dorée une première fois, aurait été martelée, puis dorée de nouveau, pourrait servir à faire bouillir des liquides auxquels ne résisteraient ni le cuivre, ni l'argent.

Enfin, ce procédé est caractérisé par cette circonstance que c'est par *couches continues et adherèntes* qu'il permet de déposer les métaux sur d'autres métaux.]

714. [**Dorure galvanique par un courant intérieur.** — On connaît d'autres procédés, antérieurs à celui que nous venons de décrire, mais inférieurs sous le rapport de leur application industrielle. Ils sont tous fondés sur l'emploi des bains acides, tandis que le procédé de M. Elkington est fondé au contraire sur l'emploi des bains à réaction alcaline : tout le secret du succès de l'un et de l'insuccès des autres est là. On peut dorer galvaniquement par des bains acides ; mais pour que la dorure soit uniforme, il faut avoir recours à des précautions, qui sont impossibles lorsqu'on opère sur une grande échelle. Aussi ces anciens procédés sont-ils abandonnés exclusivement à des amateurs, qui ne les appliquent qu'à des objets peu volumineux.

La figure 186 donnera une idée d'un de ces procédés les plus simples.

Dans cette disposition, les deux liquides sont séparés par un diaphragme poreux, et communiquent entre eux par un couple voltaïque dont le pôle positif est la lame de zinc, le pôle négatif la pièce à dorer. Il se produit un faible courant au travers des deux liquides qui ne peuvent pas se mêler : ce courant décompose la solution d'or, et l'objet qui s'y trouve plongé se recouvre de ce métal.

Ce procédé si simple, et qui ne peut pas servir industrielle-

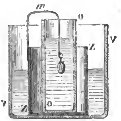


Fig. 186. — Appareil pour la dorure galvanique à courant intérieur.

VV vase de verre contenant de l'eau faiblement acidulée.
ZZ plaque de zinc amalgamé contournée en cylindre.
m fil métallique qui met en communication la plaque ZZ avec l'objet à dorer qui se trouve plongé dans le bain aurique.
OO' vase de terre poreuse contenant la dissolution d'or.

lement, est cependant celui qui sert en général pour la galvanoplastie.

715. [**Galvanoplastie.** — Cet art se distingue du précédent en ce qu'il a pour but de déposer des métaux par *couches continues non adhérentes*.

Nous n'entrerons pas plus dans des détails sur la galvanoplastie, que nous ne l'avons fait pour la dorure galvanique. Ces deux arts sont amplement décrits dans des ouvrages spéciaux. Ainsi nous ne dirons pas comment on peut déposer la plupart des métaux sur toute sorte de matières, pourvu que la surface de celles-ci soit *métallisée*; de quelle manière on prépare les moules en cire, en alliage fusible, etc., etc.; par quel artifice on les rend bons conducteurs en les enduisant de plombagine [1]; mais nous dirons seulement quelle est la disposition générale d'un appareil simple qui, modifié sous le rapport des dimensions, pourra servir aussi bien à la formation d'une médaille qu'à celle d'une statuette (*fig.* 187).

AA est une caisse rectangulaire de bois mastiqué, contenant

[1] La plombagine est la substance le plus généralement employée pour métalliser les surfaces; lorsque celles-ci sont de nature à ne pas permettre une adhérence complète et uniforme, telles seraient des feuilles, des fleurs, etc., on aura recours au procédé suivant. On prépare une dissolution de 15 parties de phosphore dans 180 parties de sulfure de carbone, et on y immerge la plante pour qu'elle s'en imprègne; on la plonge ensuite et immédiatement dans une dissolution pure et concentrée d'azotate d'argent : ce sel étant réduit par le phosphore, l'argent se dépose à la surface de l'objet et la métallise. On n'a plus qu'à transporter l'objet dans le bain, et le mettre en communication avec le pôle négatif de la pile.'

une dissolution saline, que nous supposerons de sulfate de cuivre; *a*, sachet renfermant des cristaux de sulfate de cuivre, et destiné à entretenir la saturation du bain; B' espèce de tamis

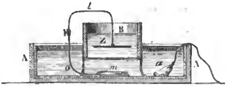


Fig. 187. — Appareil pour la galvanoplastie.

supporté par des pieds, et dont la toile est une peau de vessie; Z, plaque de zinc amalgamé qui plonge horizontalement dans l'eau acidulée contenue dans le vase B; *i*, fil de cuivre soutenant la lame de zinc, et qui, par une vis de pression, communique avec l'autre fil de cuivre *o*, portant à son extrémité le moule *m*. Ici, comme ailleurs on voit un couple voltaïque dont le pôle négatif se trouve plongé dans un liquide qui se décompose en vertu d'une action galvanique : le moule qui se trouve à ce pôle se recouvre d'une *couche continue* de métal sans qu'il y ait adhérence. Ce métal s'applique sur la surface du moule avec une telle netteté et une telle précision, qu'il en reproduit les traits les plus déliés soit en creux, soit en relief.

On s'est déjà servi de la galvanoplastie pour reproduire des monnaies et des médailles; pour copier des cachets, des sceaux, des empreintes de plâtre; pour obtenir des creux copiés sur des surfaces en relief; pour fabriquer des moules obtenus sur des fruits, des végétaux, etc., etc.; pour reproduire des caractères d'imprimerie, des planches gravées sur cuivre ou sur bois, et même des images daguerriennes : toutes ces applications ont déjà pris un grand développement en Angleterre, en Allemagne et en Russie.]

RÉSUMÉ.

698. On trouve l'or (Au) presque toujours à l'état natif, tantôt en pépites, tantôt en cristaux appartenant au système régulier, et ordinairement allié à une certaine quantité d'autres métaux, tels que palladium, iridium, rhodium, argent.

699. On sépare l'or des gangues ou des matières terreuses qui l'accompagnent par l'amalgamation; s'il est associé à du plomb ou à du cuivre, on le concentre dans ces deux métaux dont on le retire par la

coupellation ; enfin, au moyen de l'acide sulfurique bouillant, on le sépare de l'argent qui le suit à travers toutes ses opérations.

700. Le procédé de l'*inquartation* consiste à allier l'or avec trois fois son poids d'argent, et à traiter l'alliage par de l'acide azotique bouillant qui ne dissout que l'or.

701. On obtient l'or pur, en décomposant par la chaleur le chlorure d'or, et en fondant le résidu avec du borax et un peu de nitre.

702. L'or est jaune par réflexion et vert bleuâtre par transmission. Il est le plus ductile de tous les métaux ; il fond à environ 1200 degrés du thermomètre à air. Entretenu en fusion, il émet des vapeurs. Il n'est attaqué que par l'eau régale.

703. La dissolution de l'or dans l'eau régale, évaporée jusqu'à cristallisation donne le *sesquichlorure d'or* (Au^2Cl^3) ; celui-ci, chauffé à 160°, passe à l'état de *protochlorure* (Au^2Cl) ; ce dernier composé, chauffé à 200°, perd tout son chlore et le métal reste isolé. Le sesquichlorure d'or dissous est décomposé par la lumière et par tous les corps réducteurs. Il tend à former des chlorures doubles, et, mis en contact avec l'ammoniaque, donnne lieu à un précipité détonant.

704. En saturant par de l'acide acétique un mélange bouillant de deux dissolutions de sesquichlorure d'or et de potasse, il se dépose une substance jaune pulvérulente qui est le *sesquioxyde d'or* ou *acide aurique* (Au^2O^3). Ce composé affecte différents états d'hydratation, et par la chaleur il est toujours ramené à l'état anhydre. Aucun oxacide ne l'attaque ; il est aisément décomposé par l'action de la chaleur, par celle de la lumière, et par les corps réducteurs.

705. On prépare le *protoxyde d'or* Au^2O en faisant digérer le protochlorure d'or dans une dissolution de potasse. Le protochlorure d'or se décompose à la température de 250°, l'acide chlorhydrique le dédouble en sesquichlorure d'or et en or. Il ne se combine directement avec aucun acide, mais on peut obtenir, par voie indirecte, de l'*hyposulfite de protoxyde d'or*.

706. Quand on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de sesquichlorure d'or, il se dépose du *protosulfure d'or* (Au^2S). Si la dissolution est froide, il se précipite du *sesquisulfure* (Au^2S^3). Ce dernier composé est un sulfacide qui a une grande tendance à se combiner avec d'autres sulfures pour former des sulfosels.

707. La composition du *pourpre de Cassius* n'est pas constante, à cause des procédés de préparation qui ne sont pas constants eux-mêmes. Cependant, la composition la plus probable de ce composé parait être $[(Au^2O,SnO^2).(SnO,SnO^2)+4aq]$. Le pourpre de Cassius est le produit de l'action de l'étain sur la dissolution de sesquichlorure d'or. Il sert dans la peinture céramique pour obtenir les couleurs carminées.

708. Les dissolutions d'or se reconnaissent au précipité fulminant auquel elles donnent lieu par l'ammoniaque ; à la couleur rouge sombre que leur communique le protochlorure d'étain ; à la couleur violette qu'elles prennent par le protosulfate de fer, et au dépôt jaune mat qu'elles forment lorsque, étant bouillantes, on y verse de l'acide oxalique.

709. Plusieurs métaux peuvent s'*allier avec l'or*. L'alliage le plus commun est celui des monnaies, qui renferme $\frac{1}{10}$ de cuivre. Ce métal,

doré par voie sèche, peut être considéré comme étant recouvert d'un alliage de cuivre et d'or. Il n'en est plus ainsi pour le cuivre doré par voie galvanique : l'or ne fait qu'y adhérer.

710. La *dorure par voie sèche* ou *au mercure* consiste à déposer sur le cuivre un amalgame d'or, que la chaleur décomposera par la suite, en fixant sur le cuivre l'or qui s'y trouve.

711-712. On dore *par voie humide* ou *au trempé*, en abandonnant, pendant une demi-minute, les objets à dorer, bien décapés, dans un bain d'aurate de potasse.

713. En suspendant des objets de métal au pôle négatif d'une pile, qui se trouve plongé, ainsi que l'autre pôle, dans une dissolution alcaline de cyanure d'or, on voit ce dernier métal se déposer sur les objets immergés et y adhérer fortement. C'est ainsi qu'on *dore galvaniquement*. La température du bain doit être de 15 à 20°, et la durée de l'expérience sera en raison de l'épaisseur de la couche d'or qu'on veut faire déposer.

714. On peut aussi dorer galvaniquement en se servant des bains acides et d'appareils dits à *courant intérieur*. Ici un des deux liquides de la pile est la dissolution aurique elle-même.

715. On se sert des piles à courant intérieur pour la *galvanoplastie*, qui est l'art de déposer des métaux en couches continues non adhérentes, sur des surfaces métalliques ou métallisées.

XLVIII[e] LEÇON

PHOTOGRAPHIE. — PLATINE

SOMMAIRE. — 716. *Daguerréotype.* — 717. Théorie du daguerréotype. — 718. *Photographie sur papier.* — 719. *Photographie sur verre.* — 720. Marche à suivre pour obtenir un cliché au *collodion* : (*a*) préparation du *collodion photogénique* ; (*b*) application du collodion sur le verre; (*c*) sensibilité du verre collodionné; (*d*) exposition dans la chambre noire ; (*e*) préparation du liquide révélateur ; (*f*) développement de l'image ; (*g*) préparation de la liqueur *fixatrice*; (*h*) fixation de l'épreuve. — 721. Théorie des procédés photographiques. — 721 *bis.* *Traitement des résidus d'argent et d'or provenant des opérations photographiques.* — 722. Introduction du *platine* en Europe. — 723. Extraction du platine. — 724. Préparation du platine pur. — 725. Propriétés du platine. — 726. Noir de platine. — 727. Faculté catalytique du platine. — 728. *Charbon* et *pierre ponce* platinés. — 728 *bis.* Substances qui attaquent le platine. — 729. Préparation et propriétés du *bichlorure de platine.* — 729 *bis.* *Encre pourpre indélébile* au bichlorure de platine. — 729 *ter.* Préparation et propriétés du *protochlorure de platine.* — 730. Préparation et propriétés du *protoxyde* et du *bioxyde de platine.* — 731. Préparation du *protosulfure* et du *bisulfure de platine.* — 732. Caractères distinctifs des *sels de platine.* — 733. *Alliages* du fer et du cuivre avec le platine. — RÉSUMÉ.

PHOTOGRAPHIE.

Tous les procédés qui ont pour but de produire des dessins au moyen de la lumière constituent l'art de la *photographie.*

Les matières impressionnables à la lumière étant connues depuis des siècles, il est naturel que des essais sur cet art aient été tentés de longtemps. Néanmoins, ce n'est qu'en 1827 que Niepce communiqua à la Société royale de Londres un mémoire qui doit être considéré comme le premier jalon d'une voie que Daguerre a parcourue depuis avec succès.

En laissant à Niepce la part légitime d'honneur qui lui appartient dans la découverte de la *photographie,* on reconnaîtra que cet art doit ses prodigieux développements à Daguerre, qui, en 1839, livra au public ses découvertes.

Le procédé dont Daguerre se servit pour obtenir de si étonnants résultats est resté intact dans ses parties les plus essentielles, et aujourd'hui il est encore le seul que l'on suive quand on veut des images photographiques sur métal : les modifications qu'on y a introduites ont eu pour but de faciliter l'exécution plutôt que d'en changer la nature.

Les procédés de la photographie sur papier, tout en ayant quelques points d'analogie avec ceux de la photographie sur métal, ont néanmoins un caractère particulier et distinctif; et les inspirations de Fox Talbot, à qui l'on doit la découverte de cette branche, n'ont été précédées que par les tentatives informes de Wedgwood, de Davy et de Charles.

Nous avons donc à nous occuper de la *photographie sur métal* ou du daguerréotype, et de la *photographie sur papier*. Nous commencerons par exposer le procédé primitif de Daguerre, ensuite nous dirons les améliorations qu'on y a introduites.]

716. **Daguerréotype.** — Une lame d'argent ou de plaqué, étant bien polie, est exposée à la vapeur d'iode jusqu'à ce que sa surface prenne une couleur jaune d'or ; elle est ensuite présentée au foyer de la lentille d'une chambre obscure pendant un temps qui sera plus ou moins long, selon l'intensité des rayons lumineux. Dans ces circonstances, les parties de l'argent iodé frappées par la lumière subissent une modification à laquelle ne sont pas soumises celles qui sont dans les ombres, tandis que les parties les moins éclairées donnent les demi-teintes plus ou moins accusées, selon la vivacité de la lumière.

Après l'action de la lumière, on n'aperçoit aucune image, mais elle apparaît aussitôt qu'on expose la surface métallique déjà impressionnée à l'action de la vapeur de mercure : les *clairs* correspondent aux parties frappées par la lumière ; les *ombres*, aux parties qui ne l'ont pas été.

Cependant l'image n'a pas encore atteint le degré de perfection voulu ; car la présence de l'argent iodé qui n'a point subi de modification lui donne un aspect défectueux ; mais dès qu'elle est lavée avec une dissolution d'hyposulfite de soude, tous les défauts disparaissent. Ce réactif a la propriété d'enlever l'iode qui n'a pas été impressionné par la lumière : dès lors le métal, mis à nu, forme les *ombres*, et les parties impressionnées que l'hyposulfite n'attaque pas se trouvent recouvertes d'une infinité de globules de mercure qui leur donnent un aspect blanc et mat tout à la fois : de là les *clairs*.

Ainsi l'iode est la substance impressionnable à la lumière; la vapeur du mercure décèle l'image latente ; l'hyposulfite de soude la perfectionne et la fixe.

Le procédé, tel que nous venons de l'exposer très-sommairement, est assez long, en ce sens que l'exposition dans la chambre obscure dure parfois plusieurs minutes : les images, quoique

parfaites, laissent beaucoup à désirer sous le rapport de la vivacité : d'ailleurs, ce procédé ne peut pas servir à la reproduction des portraits, vu qu'il est impossible de garder l'immobilité pendant un certain temps. Les améliorations qu'il réclame sont la vivacité des images et une grande célérité. C'est ce que l'on a obtenu par les moyens suivants.

D'abord on a constaté que le plaqué, n'étant pas toujours au titre voulu ($\frac{1}{20}$ tout au plus), faisait souvent échouer l'essai ; et comme l'expérience a démontré que plus l'argent est pur, plus l'épreuve est belle, on a fini par argenter galvaniquement la surface métallique sur laquelle on voulait opérer. On a trouvé en outre que, dans l'iodage, la nuance d'or était insuffisante, et que le rose velouté ou le rose pourpre convenaient davantage ; ensuite, on a augmenté la sensibilité de la couche impressionnable en l'exposant, pendant quelques secondes, à la vapeur de substances accélératrices, telles que le brome, le chlore, ou certains composés renfermant ces deux principes. Le meilleur agent d'accélération est le *bromure* de chaux (BINGHAM) ; suivant le baron Gros, ce serait de la *chaux chlorobromée*.

Les vapeurs de ces substances, arrivant directement aux plaques argentées, compromettent le succès de l'épreuve, parce qu'elles entraînent avec elles de l'humidité : on a évité cet inconvénient en les forçant à traverser une *plaque de dégourdi* (terre de pipe mal cuite) qui les dessèche et en égalise l'émission. La lame iodée, rendue ainsi très-sensible, est encore exposée à un second iodage, fait toujours à l'abri de l'humidité. Voilà pour la célérité; voici pour l'éclat.

Dès que l'image a été fixée, elle reste sombre, avons-nous dit : pour lui donner de la vivacité, M. Fizeau a imaginé d'immerger les épreuves déjà terminées dans une dissolution d'hyposulfite de soude à laquelle on aura ajouté du chlorure d'or, ou bien dans une dissolution de l'*hyposulfite double d'or et de soude*, dont on a parlé dans la leçon précédente (705).

Grâce à cette dernière innovation, les épreuves daguerriennes, débarrassées de ce miroitage fatigant qui les déparait, ont acquis une vigueur, une netteté et une solidité jusqu'alors inconnues. Si l'on compare ensemble deux épreuves obtenues, l'une par l'ancien, l'autre par le nouveau procédé, la première d'un ton gris bleuâtre paraîtra avoir été exécutée sous un ciel brumeux, tandis que l'autre, par la chaleur de ses teintes, semblera avoir été faite sous un beau ciel du Midi.

Notons bien que tous ces perfectionnements, qui ont laissé si en arrière les premières épreuves daguerriennes, n'ont apporté aucun changement fondamental au procédé primitif. On n'a jamais pu remplacer l'argent par un autre métal, l'iode par une autre matière impressionnable : l'hyposulfite de soude est encore le seul réactif qui serve à fixer les images. Ces trois éléments du procédé de Daguerre ont été améliorés, jamais changés.]

717. [**Théorie du daguerréotype.** — Lorsqu'on expose la plaque d'argent à la vapeur d'iode, il se forme une couche d'iodure d'argent dont l'épaisseur, suivant M. Dumas, ne dépasse pas un millionième de millimètre : elle adhère tellement au métal, qu'un frottement assez vif est insuffisant pour l'enlever : exposée à l'irradiation de la *chambre obscure*, elle se modifie partout où la lumière la frappe, et passe à l'état de sous-iodure d'argent. Ce nouveau corps n'adhère plus au métal, et il peut disparaître par le plus léger frottement. En sortant de la chambre obscure, une plaque daguerrienne est donc recouverte en partie d'iodure d'argent très-adhérent, et en partie de sous-iodure sans adhérence. Lorsqu'on l'expose à la vapeur de mercure, ce métal se fixe seulement à la surface de l'argent qui est recouverte de sous-iodure ; il forme alors un amalgame dont l'aspect produit l'effet des *teintes blanches* : les parties de la surface très-adhérentes à l'iodure, n'ayant pas été attaquées par le mercure, constituent les *ombres*. En mettant la plaque *mercurisée* dans l'hyposulfite de soude, on enlève l'iodure d'argent encore intact, et le sous-iodure qui se trouve mêlé pour ainsi dire aux globules mercuriels qui ont adhéré à l'argent. De ce moment, la production de l'image est complète ; les *clairs* tiennent à l'amalgame d'argent, les *ombres* à l'argent poli.

Les admirables effets produits par le dernier bain d'hyposulfite de soude et d'or paraissent provenir de ce que l'argent qui forme le fond de l'image est comme bruni par l'or qui le recouvre, tandis que la partie qui représente les clairs, c'est-à-dire la partie amalgamée, s'allie avec l'or, augmente de volume, d'éclat et de solidité : aussi les plaques qui ont subi cette dernière opération peuvent-elles servir à donner des empreintes à la *galvanoplastie*.]

718. [**Photographie sur papier.** — L'ère de la photographie sur papier commença le jour où M. Fox Talbot publia son procédé de *calotypie* en 1840. Cette publication suivit de près celle de Daguerre ; mais tandis que cette dernière produisit en très-

peu de temps des résultats merveilleux, l'autre resta presque oubliée pendant dix ans. Cette différence paraîtrait étrange, si M. Talbot avait imité l'abnégation de Daguerre, en faisant connaître tous les détails de ses procédés. Mais il n'en fut pas ainsi : le public trouvant alors devant lui deux voies ouvertes, l'une, celle de la photographie sur métal, claire et droite, l'autre, celle de la photographie sur papier, un peu obscure et tortueuse, il préféra se lancer dans la première.

Cependant, la photographie sur papier a de grands avantages sur le daguerréotype : premièrement, la simplicité des manipulations : secondement, la facilité de reproduire les épreuves à un nombre illimité ; enfin, la part qu'elle fait à l'art. Tout est mécanique dans le daguerréotype ; l'opérateur le plus habile se trouve renfermé dans un cercle qu'il ne peut ni élargir, ni rompre, tandis qu'un habile photographe sur papier se sent artiste par le goût, dont il fait preuve, en choisissant parmi les nombreuses ressources dont il dispose. On ne peut pas comparer une épreuve daguerrienne avec un dessin à la main, mais une belle épreuve faite par un photographe exercé pourrait passer pour l'œuvre d'un peintre.

Il en est de la photographie sur papier comme du daguerréotype : les procédés imaginés par leurs inventeurs n'ont encore éprouvé aucun changement fondamental, mais les modifications qu'on y a successivement introduites ont été des perfectionnements d'une grande portée.

Les matières impressionnables dont dispose le photographe sont l'iodure, le bromure et le chlorure d'argent : les agents qu'on pourrait appeler agents *révélateurs*, et qui jouent le même rôle que le mercure dans le daguerréotype, sont l'acide gallique ou l'acide pyrogallique : les substances destinées à fixer les images sont le bromure de potassium et l'hyposulfite de soude.

Si dans le daguerréotype on se préoccupe de la nature et de la qualité du métal, dans la photographie sur papier on se préoccupe de la nature et de la qualité du papier, d'autant plus qu'il en faut de deux sortes : l'une pour l'*image négative*, l'autre pour l'*image positive*. On appelle *négative* l'image dont les teintes sont en raison inverse des intensités lumineuses, de sorte que les ombres de l'objet correspondent aux clairs de l'image et réciproquement ; on donne le nom de *positive* à l'image qui reproduit l'objet avec ses teintes naturelles.

Toute expérience photographique se compose donc nécessaire-

ment de deux opérations : la première donne l'*épreuve négative ;* la seconde l'*épreuve positive.*

Les papiers qui servent à ces deux opérations, n'étant pas rendus impressionnables par les mêmes réactifs, et subissant des traitements différents, ne sauraient être de la même qualité : celui destiné à l'épreuve négative sera perméable à la lumière et très-mince ; celui destiné à l'épreuve positive aura, au contraire, une certaine épaisseur : il est nécessaire que tous les deux aient une grande finesse et une grande égalité de grain ; leur pâte sera homogène et leur texture serrée, pour qu'ils ne s'étendent ni ne se désagrégent lors des diverses immersions qu'ils auront à subir.

Le papier convenablement choisi, voici comment on procède pour préparer celui qui est destiné à l'*épreuve négative :* on étend une feuille de ce papier sur une dissolution d'une partie d'azotate d'argent et de 30 parties d'eau contenue dans un grand vase de verre ou de porcelaine; évitant surtout de mouiller la surface supérieure. Puis, dès qu'elle commencera à prendre une teinte légèrement bleuâtre, on l'enlèvera et on la laissera égoutter. Alors pour la faire sécher on la déposera sur une plaque horizontale, la partie mouillée en dessus : une fois sèche, on la plongera, pendant 2 à 3 minutes, dans un bain de 25 parties d'iodure de potassium, de 1 partie de bromure de potassium et de 260 parties d'eau distillée ; on la lave ensuite à grande eau et on la fait sécher de nouveau. Ce papier ainsi préparé pourra être conservé pendant des mois à l'abri de la lumière sans perdre sa sensibilité primitive, qui n'est pas très-grande cependant ; car avant de l'exposer à l'action de la lumière, il faut en mouiller la surface avec une liqueur composée de 64 parties d'eau, 11 d'acide acétique cristallisable et 6 d'azotate d'argent. A cet effet, on recouvre de ce liquide une glace polie, et on y dépose le papier négatif, le côté préparé en dessous ; après une ou deux minutes, on le recouvre d'un papier à dessiner humide, sur lequel on pose une glace. Comme la surface impressionnable du papier négatif appliquée sur un verre, peut recevoir directement l'action de la lumière, on le transporte dans la chambre obscure pour l'y laisser 10 à 20 secondes si le soleil est clair, ou plus longtemps si le ciel est couvert. On retire l'épreuve pour l'étendre sur une glace, le côté impressionné en dessus, et pour la laver avec une petite quantité d'une dissolution contenant 8 parties d'acide gallique, et 100 parties d'eau distillée. Dès ce mo-

ment, l'image apparaît avec une teinte d'un beaux roux, qui foncera peu à peu jusqu'au noir le plus intense. On place alors rapidement la glace dans une cuvette, et on la recouvre d'une dissolution de 5 parties de bromure de potassium et de 200 parties d'eau distillée. Après 15 à 20 secondes d'immersion, on lave à grande eau, et on sèche.

Toutes ces opérations, moins celles de la dernière dessiccation, doivent être faites à la lueur d'une faible lampe.

L'épreuve négative ne sera vraiment terminée qu'après qu'on aura rendu le papier plus transparent en l'imbibant de cire fondue. A cet effet, on le saupoudre avec de la raclure de cire vierge, on le recouvre de plusieurs feuilles de papier, qu'on presse avec un fer à repasser assez chaud pour que la cire fonde.

La préparation du *papier positif* est beaucoup plus simple : on étend la feuille destinée à cet objet à la surface d'un bain de chlorure de sodium, composé de 30 parties de sel et de 100 parties d'eau. Après 3 à 4 minutes de contact, on l'enlève et on la presse avec du papier buvard jusqu'à ce qu'elle n'accuse plus aucune trace d'humidité : on la place ensuite sur une dissolution d'une partie d'azotate d'argent et de dix parties d'eau. Au bout de 4 à 6 minutes, on la fait égoutter et on l'étend sur un plan horizontal pour qu'elle sèche. Comme le papier, ainsi préparé, est très-sensible à la lumière, il faut opérer à la lueur d'une faible lampe, et le séchage doit avoir lieu dans l'obscurité la plus profonde.

Quand on veut se servir du papier positif, il faut placer sur lui le papier négatif, l'image tournée de son côté, puis on les emprisonne entre deux glaces ; alors on expose le tout au soleil, prenant soin de présenter à la lumière le verre qui recouvre le papier négatif. L'exposition durera de 15 à 25 minutes, ou un peu plus si la lumière est intense. Du reste, on peut se ménager un moyen de reconnaître le moment où l'expérience est terminée en faisant déborder de quelques millimètres le papier positif. Lorsque cette partie-là aura pris la couleur vert-olive clair, après avoir passé successivement par le rose, le lilas, le violet, le noir intense et le vert-olive foncé, on suspendra l'action de la lumière. On transportera les glaces dans l'obscurité, et on immergera dans l'eau l'épreuve positive pendant 10 à 20 minutes, d'où on la retire pour la plonger dans une dissolution d'hyposulfite de soude composée d'une partie de sel et de huit d'eau. Ce dernier bain la fixera et la perfectionnera.

Cette opération est bien simple, cependant c'est d'elle que dépend la beauté de l'épreuve. Les photographes en seraient encore à de fréquentes déceptions, si M. Blanquart ne leur avait appris que, pour assurer le succès, il fallait ajouter à la solution d'hyposulfite de soude quelque cristaux d'azotate d'argent ou quelques gouttes d'une dissolution concentrée de ce même sel.

Tels sont les principaux moyens photographiques proposés par M. Talbot, et successivement modifiés par plusieurs photographes. Cependant, tous ses efforts n'ont pas encore amené des résultats entièrement satisfaisants, puisque les images positives, tirées au moyen des *négatives* sur papier, sont toujours plus ou moins vagues et confuses.]

719. [**Photographie sur verre.** — La cause principale de l'imperfection des épreuves obtenues par le procédé dont nous venons de parler est inhérente à la texture du papier; et M. Niepce de Saint-Victor, neveu de l'inventeur de la photographie, rendit un grand service, en 1841, en imaginant de substituer le verre au papier pour la production des épreuves négatives. Dans ce procédé, le verre ne joue d'autre rôle que celui de présenter sa surface plane et sa transparence à une couche d'albumine qui, vis-à-vis de réactifs, tient lieu de papier négatif. Pour *albuminiser* un verre, on fait dissoudre dans un blanc d'œuf une petite quantité d'iodure de potassium, que l'on bat en neige: quand il est redevenu liquide, on l'étend sur le verre et on le fait sécher. Pour *sensibiliser* la couche albumineuse, développer l'image et la fixer, on procède comme s'il s'agissait de papier.

L'*albumine* substituée au papier pour l'épreuve négative présente deux avantages: le premier, d'un grand prix pour les voyageurs, c'est qu'elle peut conserver sa sensibilité pendant des mois entiers, soit avant, soit après l'exposition dans la chambre noire, tandis que le papier s'altère après un certain laps de temps; le second, c'est la netteté admirable de ses dessins; aussi le verre albuminé est-il incomparable pour la reproduction de la nature morte.

Toutefois, l'albumine est peu sensible, et ne peut servir avantageusement à la reproduction des portraits et des scènes animées.

En 1860, un peintre-photographe, M. Legray, proposa vaguement de substituer le collodion à l'albumine; et, en 1851, un photographe anglais, M. Archer, fit définitivement connaître une méthode complète pour obtenir, au moyen de cette prépa-

ration et avec une grande rapidité, des produits aussi beaux et aussi précis que ceux obtenus par l'albumine. Ce procédé a atteint un suprême degré de perfection, dès que, pour rendre photogénique le collodion, on ne s'est pas seulement contenté d'y mêler, ainsi que M. Archer l'avait indiqué, une dissolution alcoolique d'iodure de potassium et de nitrate d'argent, mais qu'on y a ajouté du bromure de potassium. Cette simple modification a été le couronnement d'un procédé qui a dépassé toutes les espérances, grâce au concours que lui a prêté le *stéréoscope* de Wheatstone, dont les effets ont été expliqués par Léonard de Vinci plusieurs siècles avant sa découverte.]

720. [**Marche à suivre pour obtenir un cliché au collodion.** — *a. Préparation du collodion photogénique.* — On introduit peu à peu 5 parties de coton cardé dans un mélange formé de 100 parties d'azotate de potasse en poudre et de 150 parties d'acide sulfurique à 66°. Au bout de 8 minutes, on enlève le coton, on le lave à grande eau pour le débarrasser entièrement de l'acide et du sel, et enfin on le fait sécher au soleil ou à l'air, mais jamais auprès du feu. Si l'on introduit dans un flacon deux parties du coton préparé comme nous venons de le dire, 100 parties d'éther à 66° aréométriques et 50 parties d'alcool à 36°, tenant en dissolution une partie et une demi partie de bromure d'iodure de potassium, on aura ainsi le collodion photogénique prêt à servir.

b. Application du collodion sur la glace. — On saisit la glace par un angle, on y verse du collodion photogénique, on l'incline convenablement : lorsque toute la superficie est collodionnée, on renverse l'excédant du collodion dans son flacon. On doit avoir soin de balancer la glace à droite et à gauche pour faire disparaître les rides.

c. Sensibilisation de la glace. On immerge, pendant 2 minutes environ, ou jusqu'à ce que l'aspect huileux du collodion ait disparu, la glace collodionnée dans un bain composé de 6 parties d'azotate d'argent et de 100 parties d'eau. Il importe que la surface collodionnée soit en dessus.

d. Exposition dans la chambre noire. — La glace, après sa sortie du bain d'argent, est exposée au foyer de la lentille de la chambre noire, et on l'y laisse pendant un temps qui est difficile à déterminer, car sa durée dépend de l'état de l'atmosphère. L'habitude seule peut servir de guide.

e. Préparation du liquide révélateur. — Ce liquide doit être préparé avant de collodionner, et jamais en grande quantité, car il

se décompose promptement. Il est composé de 100 parties d'eau 6 parties d'acide acétique cristallisable, ou d'acide formique, et de 4 parties d'acide pyrogallique. Si cette solution ne communiquait pas à l'épreuve une vigueur suffisante, on la mélangerait, à parties égales, avec une dissolution d'azotate d'argent composée :

d'Eau	100
d'Azotate d'argent..........	4

Le mélange ne doit être fait qu'au moment de s'en servir.

f. Développement de l'image. — On tient la glace de la main gauche, on la recouvre d'une dissolution d'acide pyrogallique (*e*), dont on verse l'excès dans un verre à bec, pour le répandre de nouveau sur la glace, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'image soit bien développée. L'opération terminée, on lave l'épreuve à l'eau.

g. Préparation de la liqueur fixatrice.— La liqueur fixatrice n'est qu'une dissolution d'hyposulfite de soude dans des proportions qui varient selon qu'elle doit servir à fixer les épreuves bien venues, et qu'on veut rendre transparentes, ou bien qu'elle est réservée pour les épreuves un peu faibles auxquelles il faut conserver l'opacité. Dans le premier cas, 100 parties d'eau doivent tenir en dissolution 40 parties d'hyposulfite de soude, dans le second cas, 10 fois moins.

h. Fixation de l'épreuve.— Lorsqu'on fixe au moyen de l'hyposulfite à 40 p. 0/0, on laisse agir le liquide jusqu'à ce que la couche soit devenue transparente.

Si l'on craint que le cliché ne se détériore lors du tirage des épreuves positives, on pourra, pendant qu'il est encore humide, le recouvrir avec une solution aqueuse de gomme arabique à 10 pour 100.

Quand on emploie comme liquide fixateur l'hyposulfite à 4 p. 0/0, il faut prolonger le séjour de la solution sur l'épreuve pendant l'espace de 10 minutes, afin qu'elle soit suffisamment fixée.

C'est ainsi que l'on se procure un cliché qui est au-dessus de tous ceux qu'on obtient au moyen du papier ou du verre albuminé.

Pour plus amples détails sur l'art de la photographie, voir *le Guide théorique et pratique du photographe*, par M. Sella, traduit de l'italien et annoté par M. de Valicourt.]

721. [**Théorie des procédés photographiques.** — Nous ter-

minerons en donnant la théorie des procédés que nous venons d'exposer. Voyons d'abord les phénomènes qui se rapportent au *cliché*, peu importe qu'il soit en *papier*, en *albumine*, ou en *collodion*. Lorsque le cliché est mis au foyer de la chambre obscure, il est déjà pénétré ou enduit d'iodure et de bromure, d'azotate et d'acétate d'argent. Tous ces composés sont altérables à la lumière, et sous l'influence de cet agent, ils passent à l'état de sous-sels; peut-être une certaine quantité d'oxyde d'argent, et même d'argent, devient libre aussitôt que l'acide *gallique* ou *pyrogallique* se trouvera en contact avec tous ces produits. La décomposition de quelques-uns d'entre eux fait encore de plus grands progrès, car on sait que l'oxyde d'argent et l'acide gallique se décomposent mutuellement, et donnent des produits très-colorés. Le bromure de potassium ou l'hyposulfite de soude, qui servent à fixer l'image, enlèvent tout ce qui est encore impressionnable, et dès lors les parties blanches, autant que les parties noires, se trouvent à l'abri de toute altération ultérieure. Il ne reste plus sur le cliché que de l'argent combiné avec de la matière organique, et dans un état d'inaltérabilité parfaite.

Les phénomènes qui se passent dans le *papier positif* sont encore plus simples : ce papier, au moment où il va servir, se trouve imprégné de chlorure ou d'iodure d'argent, substances, comme on sait, très-sensibles à l'action de la lumière : il noircit donc plus ou moins, suivant l'intensité de cet agent. L'hyposulfite de soude, en enlevant ensuite toute la portion de chlorure ou d'iodure non encore définitivement décomposée, arrête l'action ultérieure de la lumière, et, dès lors, l'image se trouve fixée.]

721 *bis*. **Traitement des résidus d'argent et d'or provenant des opérations photographiques.** — Les résidus des opérations photographiques sont ordinairement liquides et renferment, entre autres substances, de l'argent et de l'or qu'il importe d'extraire, ne fût-ce que pour des motifs d'économie. Voici, d'après M. Péligot, de quelle manière on peut procéder.

On introduit dans ces résidus (qui sont ordinairement alcalins), une feuille mince de zinc qu'on laisse plongée dans la dissolution pendant vingt-quatre heures environ. L'argent et l'or sont précipités à l'état métallique.

On s'assure que la précipitation est complète, en prenant une petite quantité du liquide clair, que l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. Il se produit un dépôt de soufre qui doit disparaître par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique;

s'il restait de l'argent dans cette liqueur, il serait précipité sous forme de chlorure d'argent. La poudre noire d'argent et d'or, est mise en contact avec un peu d'acide sulfurique étendu d'eau, et lavée sur un filtre ; on y joint celle qui provient du brossage, sous l'eau, de la feuille de zinc sur laquelle une partie des métaux précieux se sont déposés sans adhérence. Le filtre est brûlé, et les métaux mélangés avec un peu de sel de soude et de borax sont mis en culot par la fusion dans un creuset de terre. Ces métaux, traités par l'acide azotique, donnent l'azotate d'argent; l'or reste à l'état pulvérulent.

Quant aux déchets des épreuves sur papier, les filtres, etc., etc. on les incinère, et l'on fond le résidu avec du sel de soude pour obtenir un culot de métaux précieux.

D'après les essais faits sous mes yeux, les cendres d'une photographie ordinaire (une carte) rendent à peu près un milligramme d'argent aurifère.

PLATINE.

Pt = 98,58 ou 1232,08.

722. **Introduction du platine en Europe.** — Le *platine* a été introduit en Europe vers la moitié du dix-huitième siècle. Les mineurs d'Amérique le connaissaient depuis longtemps sous le nom de *petit argent* (platina), mais ils ne savaient pas le travailler. Scheffer fut le premier chimiste qui, en 1752, entreprit l'étude de ce métal, auquel il donna le nom d'*or blanc*. Depuis cette époque, beaucoup de chimistes s'en sont occupés, et, grâce à leurs efforts, l'industrie possède aujourd'hui un puissant auxiliaire. Malheureusement l'exploitation de ce métal n'est pas encore assez développée pour que son prix soit convenablement réduit : car on n'en extrait guère, dans le monde connu, qu'à peu près 2,300 kilogrammes par an.

723. [**Extraction du platine.** — On trouve le platine à l'état natif dans les sables d'alluvion, qui ont beaucoup d'analogie avec les sables aurifères : les gisements les plus riches sont dans les monts Ourals, au Brésil et à la Nouvelle-Grenade. Bien qu'on en ait tiré parfois de grosses pépites, cependant on rencontre d'ordinaire ce métal sous la forme de petits grains associés à beaucoup d'autres métaux, dont quelques-uns sont plus précieux, ou du moins d'un prix plus élevé que lui [1].

[1] Le platine coûte à peu près 27 francs les 31 grammes.

Voici la liste des principaux corps que l'on rencontre dans le minerai de platine :

Platine.	Plomb.
Iridium.	Fer.
Osmium.	Oxydes de fer.
Rhodium.	Fer titané.
Palladium.	Fer chromé.
Or.	Pyrites.
Rhuténium.	Quartz.
Argent.	Hyacinthes.
Cuivre.	Etc., etc.

En 1855, le docteur Gervis a trouvé dans les alluvions de la Nouvelle-Grenade un gisement de platine non mélangé d'or. Ce fait est extraordinaire, car il est parfaitement établi que l'or accompagne constamment le platine dans les alluvions, en même temps qu'il domine généralement dans le mélange des deux métaux.

Comme en traitant ce minerai, on se propose d'en tirer non seulement du platine, mais encore quelques autres métaux, le procédé doit être assez compliqué. En effet, après avoir lavé le minerai pour en éliminer la terre, on en sépare toutes les parties magnétiques au moyen d'un barreau aimanté; puis on le soumet à l'amalgamation, si l'or et l'argent s'y trouvent en assez forte proportion. Après ces deux opérations (dont la dernière peut, dans quelques cas, ne pas avoir lieu), on attaque le minerai par de l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique : en concentrant les vapeurs acides qui s'élèvent des cornues où s'exerce l'action de l'eau régale, on obtient une partie de l'*osmium* sous forme d'acide osmique : le résidu non attaqué est formé, s'il est pulvérulent, d'un mélange d'iridium et de rhodium; s'il est en paillettes, il s'agit d'un alliage quaternaire d'iridium, rhuténium, rhodium, et osmium ; s'il est en grains, il se compose de rhodium, d'osmium et d'iridium (Fremy); enfin, la liqueur qui reste dans les cornues contient le platine, le palladium, le fer (provenant des oxydes), le plomb, et une certaine quantité d'iridium et de rhodium. Dans cette liqueur convenablement concentrée, on verse de la dissolution saturée à froid de sel ammoniac tant qu'il s'y forme un précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque : ce précipité renferme presque toujours un peu d'iridium, qu'on ne cherche pas à séparer, car, en s'alliant

plus tard avec du platine, il lui donne un peu de dureté, et il le rend plus facile à être travaillé. Par la calcination du chlorure double, on a ce que l'on appelle l'*éponge de platine*. Les eaux mères sont évaporées au dixième, et précipitées de nouveau par le sel ammoniac; le nouveau chlorure double est rouge, et contient beaucoup d'iridium; on le calcine, puis on le traite par l'eau régale faible, qui dissout un peu de ce dernier métal et tout le platine.

L'éponge de platine est réduite en poussière avec les mains, en prenant toutes les précautions pour qu'il n'y entre pas de corps étrangers, et pour que la pâte qu'on en fera ensuite soit d'une homogénéité parfaite.

La pâte ou *boue de platine* est introduite dans un cylindre de laiton légèrement conique, et terminé par un bouchon d'acier; on la comprime d'abord avec un piston de bois, puis avec un piston d'acier. Dès que la masse a pris une certaine cohésion, on achève de la comprimer, en la soumettant à la presse. Le disque de platine, que l'on obtient de cette manière, est alternativement chauffé au rouge blanc et martelé, jusqu'à ce qu'il ait pris la compacité qui lui est nécessaire pour pouvoir être forgé, et pour prendre toutes les formes que l'on voudra.]

Tel est le procédé dont, pendant de longues années, l'industrie s'est servie pour alimenter la consommation annuelle du platine. Aujourd'hui, ce procédé va être relégué dans les laboratoires, et la préparation industrielle de ce métal sera fondée désormais sur la méthode par voie sèche. Ce progrès considérable est dû aux importants travaux de MM. H. Deville et Debray, travaux qu'on trouve décrits dans le *cinquante-sixième volume de la troisième série des Annales de Chimie et de Physique*. A l'exposition universelle de Londres de 1862, la France a pu voir avec orgueil un énorme lingot de platine fondu par les procédés des deux chimistes français que nous venons de nommer. Pour bien saisir l'importance de leur découverte, il faut se rappeler que les grands appareils fabriqués avec du platine préparé par voie humide sont loin de présenter une suffisante inaltérabilité; si bien qu'en Angleterre, par exemple, dans presque toutes les fabriques d'acide sulfurique, on les a remplacés par des appareils en verre, circonstance qui menace de déchéance l'industrie métallurgique du platine. Cette menace ne sera pas suivie d'effet dès que l'on parvient à obtenir avec ce métal fondu des ustensiles offrant toutes les garanties de durée et d'inaltérabilité.

728. **Préparation du platine pur.** — Le platine ordinaire contient, avons-nous dit, un peu d'iridium. Pour l'avoir chimiquement pur, on le traite par l'eau régale, et on verse dans la liqueur une dissolution de chlorure de potassium : le chlorure double qui se précipite est lavé sur un filtre, ou mieux encore par décantation; il est séché, puis mêlé à du carbonate de potasse, et chauffé au rouge dans un creuset de terre. Dans ces circonstances, il se décompose de telle sorte que le platine est réduit à l'état métallique, et l'iridium à l'état d'oxyde, l'un et l'autre englobés dans du chlorure de potassium et du carbonate de potasse; on enlève ces deux dernières substances par des lavages, et l'on sépare le platine par l'eau régale faible, qui n'a point d'action sur l'oxyde d'iridium. Le chlorure de platine est précipité par une dissolution de sel ammoniac; le double chlorure est calciné, puis, pour le rendre propre à être forgé et laminé, on le soumet à la série d'opérations que nous venons de décrire.

725. **Propriétés du platine.** — Le platine est d'un blanc gris. Sa densité, de 21,50, le rend le plus pesant de tous les métaux. Suivant M. G. Rose, il est dimorphe, car il cristallise sous les formes cubique et rhomboédrique. Il occupe le cinquième rang parmi les métaux malléables, et le troisième parmi les métaux ductiles : lorsqu'il ne contient pas d'iridium, sa dureté n'égale pas celle de l'argent; chauffé au rouge blanc, il se ramollit, et on peut alors le forger et le souder sur lui-même comme le fer, l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le nickel. Bien qu'infusible dans nos fourneaux ordinaires les plus énergiques, néanmoins il peut se liquéfier et même se volatiliser sensiblement si on le chauffe dans une petite forge alimentée avec des escarbilles. Pour que l'expérience réussisse, M. Deville recommande de placer le métal dans un creuset de chaux légèrement fusible. Le rochage est une des phases de la fusion du platine, qui a lieu au moment de sa solidification. Jusqu'ici ce phénomène n'avait été observé qu'à l'égard de l'argent. Pour faire rocher le platine, il faut en entretenir en fusion une certaine masse, au moins 5 à 600 grammes, pendant longtemps, et découvrir le bain métallique au moment où il est le plus liquide. Quand on laisse refroidir le bain lentement, le platine ne roche plus. Chauffé au rouge blanc, et à plus forte raison à l'état de fusion, le platine décompose l'eau (55).

(Deville et Debray.)

On ne peut fondre de grandes quantités de platine qu'en se servant d'un fourneau de chaux et d'un chalumeau alimenté par de l'oxygène et du gaz à éclairage. Nous avons vu M. Deville fondre et couler en quelques minutes environ 1 kilogramme d'un

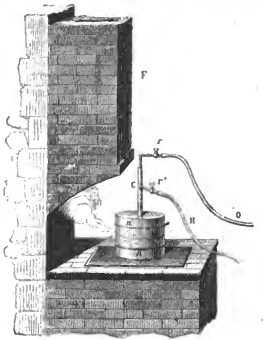


Fig. 188. — Petit appareil de M. H. Deville pour fondre, séance tenante, de fortes quantités de platine.

F fourneau à vent.
p plaque de tôle placée à l'entrée de la cheminée du fourneau à vent.
nn petit fourneau en chaux vive composé de deux prismes creusés sphériquement dans leur intérieur et s'ajustant ensemble par leurs faces tangentes.
e échancrure par où sortent les vapeurs.
C chalumeau à tubes concentriques s'introduisant dans la cavité intérieure du fourneau de chaux et descendant jusqu'à une petite distance du platine.
r robinet qui livre passage à l'oxygène.
r' robinet qui livre passage au gaz à éclairage.
O tube de caoutchouc communiquant avec le gazomètre à oxygène.
H tube de caoutchouc communiquant avec le gazomètre à gaz à éclairage.

alliage de platine, de rhodium et d'iridium dont le point de fusion était encore plus élevé que celui du platine pur.

La disposition de l'appareil qui produisit de si remarquables effets était extrêmement simple, et l'expérience aurait pu être

faite dans une leçon. Un prisme de chaux vive avait été coupé en deux parties égales perpendiculairement à l'axe : dans le milieu de chaque face tangente on avait pratiqué une cavité hémisphérique, assez grande pour recevoir le métal, avec une échancrure latérale pour livrer passage au platine fondu, ainsi qu'aux vapeurs, et avec une ouverture pour laisser passer le chalumeau : les deux portions de prisme étant réunies, on les affermissait par un fil de fer, afin que la chaux ne se séparât point en blocs sous l'influence de la chaleur. Le petit fourneau de chaux était soutenu par une plaque de tôle placée à l'entrée de la cheminée d'un fourneau à vent. Enfin, le chalumeau communiquait avec les gazomètres au moyen de tubes en caoutchouc (*fig.* 188).

Des globules de platine fondus au chalumeau et de $\frac{1}{7}$ de millimètre de diamètre, après avoir été attaqués par l'eau régale, ont présenté à M. Mollet des traces distinctes de cristallisation, en rappelant de petits grains polyédriques de phosphate de plomb fondu au chalumeau.

La forme prédominante paraît être le tétrakishexaèdre ; outre cette forme, on reconnaît des faces de l'octaèdre, et *peut-être* du cube à angles tronqués, savoir : des combinaisons du cube et de l'octaèdre.

Le fait d'une structure cristalline du platine dans ces circonstances est remarquable à cause de la grande élévation du point de fusion du métal, de la petite quantité de matière fondue dans chaque globule, par conséquent du temps très-court employé par chacun d'eux pour passer de l'état liquide à l'état solide.

726. **Noir de platine.** — Le platine peut être réduit à un tel état de division, que, d'après les calculs de M. Mitscherlich, un volume d'un pouce cube ($0^{mc},000020$) présenterait une surface de 218,166 pieds carrés (23021^{mq}), en supposant toutefois que chaque parcelle n'eût qu'un dix-millionième de pouce de diamètre. Réduit à cet état, il est noir, et porte le nom de *noir de platine* : sa faculté de condensation est considérable, car (toujours d'après M. Mitscherlich) un volume de cette substance en condense 745 d'hydrogène, et plusieurs centaines d'oxygène.

Pour préparer le noir de platine on introduit du protochlorure de platine (Pt Cl) dans une dissolution concentrée de potasse, on fait bouillir la liqueur en y projetant peu à peu de l'alcool et en l'agitant sans cesse : une vive effervescence, due à un dégagement d'acide carbonique, se manifeste, et le platine se précipite. Avant de sécher le précipité, on le fait bouillir successivement

avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse et de l'eau.

M. Böttger propose le procédé suivant. On précipite le chlorure de platine en le faisant bouillir pendant quelques minutes avec un peu de glucose et de carbonate de soude : on réunit sur un filtre le noir de platine qui s'est déposé, on le lave et on le sèche à la température ordinaire.

727. **Faculté catalytique du platine.** — Le platine, par son simple contact, détermine la formation de combinaisons chimiques, et offre ainsi un exemple de ce que l'on appelle *faculté* ou *force catalytique*. Plus le métal est chaud ou divisé, mieux cette propriété se manifeste.

Un mélange de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène finira par disparaître, et se convertira en eau si l'on y tient constamment plongée une lame de platine. La combinaison des deux gaz aurait lieu immédiatement si la lame métallique était chauffée à 200°, ou bien si le platine se trouvait à l'état d'*éponge*, et à plus forte raison à l'état de *noir de platine*.

Plusieurs autres faits peuvent témoigner de cette action de *simple contact*.

Si l'on suspend une spirale en fil de platine sur la flamme d'une lampe à alcool, de manière qu'elle devienne incandescente; si l'on éteint ensuite la flamme en la soufflant vivement sans refroidir la spirale, on verra celle-ci rester incandescente. C'est que la vapeur d'alcool qui s'élève de la mèche, rencontrant du platine chaud, subit son influence et se combine alors avec l'oxygène ambiant en donnant naissance à différents produits, parmi lesquels on remarque de l'acide acétique ; elle éprouve une véritable combustion non lumineuse ; la chaleur qui en résulte contribue à élever davantage la température de la spirale, si bien que celle-ci devient rouge ; on a ainsi une *lampe sans flamme* (*fig.* 189).



Fig. 189.—Lampe sans flamme.

L'hydrogène qui, sous forme de jet, frappe l'éponge de platine, s'enflamme aussitôt. En vertu de sa porosité, l'éponge métallique commence par condenser le gaz. Voilà déjà une première cause de chaleur. L'hydrogène, non-seulement se condense, mais se combine avec l'oxygène de l'air qu'il trouve emprisonné dans l'éponge elle-même : la chaleur de combinaison s'ajoute donc à

celle de condensation, et la somme en est assez forte pour porter le métal au rouge. Les *briquets à hydrogène* fonctionnent en reproduisant ces phénomènes.

M. Kulmann a trouvé que lorsqu'on dirige sur de l'éponge de platine, chauffée à 200°, un mélange gazeux d'hydrogène et de bioxyde d'azote (ou de toute autre combinaison d'azote et d'oxygène), on obtient de l'ammoniaque; et réciproquement, si le mélange gazeux était de l'ammoniaque avec de l'air, il en résulterait de l'acide azotique : dans le premier cas, il s'accomplit un phénomène de *réduction*; dans le second, un phénomène d'*oxydation*. Quoi qu'il en soit, le platine toujours inaltéré influe par on contact, et c'est à peine si à la longue son action mystérieuse s'affaiblit : en tout cas, on lui rend son énergie en le chauffant au rouge sombre, après l'avoir fait bouillir avec de l'acide azotique.

Enfin, nous dirons que si l'on place une capsule contenant du noir de platine sous une cloche, dont les parois seraient mouillées par de l'alcool, la vapeur de cette substance se combine avec l'oxygène de l'air confiné, et donne différents produits, dont un des principaux est l'acide acétique.

Ainsi, la *faculté catalytique* du platine se développe en raison de l'état physique du métal. Plus il est divisé, plus les effets sont prompts; l'élévation de température peut remplacer l'état de division.

728. **Charbon et pierre ponce platinés.** — Un moyen économique de faire jouer au platine son rôle catalytique, consiste à faire bouillir pendant quelques minutes du charbon de bois en poudre grossière (Stenhouse), ou de la pierre ponce concassée (Piria), avec une dissolution de chlorure de platine, et, après avoir séparé la partie liquide, à calciner le reste au rouge sombre dans un creuset fermé. Le chlorure de platine, dont le charbon et la pierre ponce sont imprégnés, se décomposant, la masse poreuse de ces derniers corps reste enduite de platine, et peut servir aussi bien que l'éponge de ce métal. Il est évident que plus il y aura de platine, plus la faculté catalytique des corps platinés sera considérable.

Suivant les expériences de M. Stenhouse, quelques décigrammes d'un charbon platiné, renfermant $\frac{5}{100}$ de métal, mis en contact avec du gaz détonant, ont déterminé la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène dans quelques minutes, comme si l'on eût employé une boule formée d'argile et de platine divisé.

L'union intime des deux gaz s'effectue avec explosion sous l'influence du charbon fortement platiné.

Lorsque le charbon ne renferme que $\frac{2}{100}$ de platine, il détermine la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène en 2 heures, et en 6 à 8 heures lorsqu'il n'en contient que $\frac{1}{4}$ p. 100.

Un morceau froid de charbon platiné exposé à un courant de gaz hydrogène rougit rapidement et enflamme le gaz. Dans la vapeur d'alcool, le charbon platiné devient incandescent et produit de l'acide acétique, pourvu qu'il renferme $\frac{2}{100}$ de

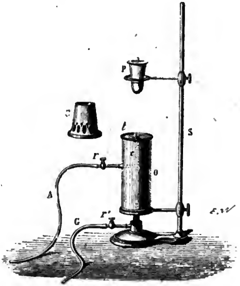


Fig. 190. — Expérience pour montrer l'incandescence du platine dans un courant de gaz d'éclairage froid.

S support.
P creuset de platine avec son couvercle.
O cylindre métallique où arrive le gaz à éclairage.
t toile métallique qui sert de couvercle au cylindre O.
C ajutage servant de cheminée.
c tube coudé à extrémité rétrécie et ouverte qui perce le centre de la toile.
A tube de caoutchouc communiquant avec un gazomètre à air.
r robinet qui règle le passage de l'air par le tube coudé c.
G tube de caoutchouc communiquant avec un gazomètre à gaz d'éclairage.
r' robinet qui règle l'arrivée du gaz dans le cylindre O.

métal. Lorsqu'il est chaud, il devient également incandescent dans un courant de gaz d'éclairage, mais il ne l'enflamme pas.

Cette dernière propriété, que le charbon platiné partage avec

le platine laminé, peut servir à faire une belle expérience de cours. Qu'on chauffe au rouge un creuset de platine au moyen d'un chalumeau à air et à gaz d'éclairage ; qu'on supprime ensuite l'air, et qu'on laisse arriver le gaz, le creuset redeviendra rouge sans qu'on voie de feu nulle part (*fig.* 190.)

728 *bis*. **Substances qui attaquent le platine.** — L'eau et l'air n'exercent aucune action sur le platine : la résistance qu'il oppose à l'action des agents les plus ordinaires (eau, air, chaleur) explique son importance. Malheureusement, il en est d'autres auxquels il ne peut résister. En effet, à l'aide de la chaleur, le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium attaquent le platine plus ou moins rapidement, se combinent avec lui et le rendent soit cassant, soit facilement fusible.

Le chimiste ne saurait donc prendre trop de précautions pour empêcher la moindre parcelle de charbon de pénétrer dans le creuset de platine, où il devra calciner des sels contenant quelques-uns des éléments que nous venons de citer ; car, sous l'influence réductrice du charbon, une portion de ces éléments pourrait devenir libre, et le creuset serait entamé. Par la même raison, quand on veut chauffer un creuset de platine, il ne faut jamais le mettre en contact avec le charbon incandescent, car la silice que ce corps renferme peut se réduire sous la triple influence de la chaleur, du carbone et du platine ; le silicium, devenu libre, s'allierait alors avec ce dernier métal, et le creuset se gercerait.

D'ordinaire les chimistes ne chauffent leurs creusets de platine qu'après les avoir renfermés dans un autre creuset de terre, au fond duquel se trouve une couche de magnésie [1].

Les acides azotique, sulfurique et hydrochlorique, même lorsqu'ils sont très-concentrés et bouillants, n'attaquent point le platine : cependant, si ce métal était allié avec de l'argent ou du mercure, il ne résisterait pas à l'action de l'acide azotique ; phénomène qui paraît singulier, mais qui, en réalité, n'est qu'une conséquence de ce que les alliages ont des propriétés distinctes de celles de leurs éléments. On a utilisé cette particularité pour découvrir la présence du platine dans l'or. Un alliage de ces deux métaux, auquel on a ajouté une certaine portion d'argent,

[1] La magnésie sert à empêcher le contact du creuset de platine avec les parois du creuset de terre. Comme l'argile des creusets contient toujours des oxydes métalliques, on voit que, sous l'influence prolongée d'une haute température et de l'oxyde de carbone, on pourrait rencontrer l'inconvénient que l'on veut éviter.

est attaqué par l'acide azotique, de telle sorte que l'or seul reste indissous. La couleur rouge jaunâtre de la dissolution est le meilleur signe de la présence du platine.

L'eau régale est le dissolvant naturel du platine : le chlore l'attaque également, surtout lorsqu'il est très-divisé.

Les oxydes qui, sans être décomposables par eux-mêmes, ne retiennent pas fortement leur oxygène, peuvent en perdre quelque peu, s'ils sont calcinés à la chaleur blanche, dans un creuset de platine. Tels sont les oxydes, de plomb, de bismuth, de cuivre, de cobalt, de nickel, d'antimoine.

Le bisulfate de potasse et les nitrates alcalins attaquent le platine sous l'influence de la chaleur; le premier en vertu de son excès d'acide, les derniers parce qu'ils se décomposent et mettent en liberté leurs bases.

Ainsi le platine, sous l'influence de la chaleur, peut être attaqué par la plupart des corps simples, par les alcalis, les oxydes, dont le radical ne retient pas fortement l'oxygène, le bisulfate de potasse, les nitrates alcalins, et l'eau régale. Quant aux acides, ils n'exercent aucune action sur le platine; mais s'il est allié à de l'argent, l'acide azotique le dissoudra facilement. Il ne faut jamais perdre de vue ces faits; car dans certaines manipulations, il pourrait arriver que des instruments d'un grand prix fussent exposés à des détériorations très-préjudiciables.

BICHLORURE DE PLATINE.

$PtCl^2 = 169,58$ ou $2119,58$.

729. **Préparation et propriétés du bichlorure de platine.** — Lorsqu'on évapore à une douce chaleur une dissolution de platine dans l'eau régale, on obtient une masse cristalline rouge, qui brunit quand on la chauffe assez pour chasser son eau d'hydratation. Ce produit est le bichlorure de platine, composé :

de Platine...............	58,13
de Chlore...............	41,87
	100,00

La dissolution alcoolique ou aqueuse du bichlorure de platine a un goût styptique et une réaction acide ; elle sert comme réactif pour reconnaître les sels solubles à base de potasse et d'ammoniaque.

Le bichlorure de platine n'est point réduit par le protosulfate ni par le protochlorure de fer, mais bien par l'acétate de protoxyde de fer. Si l'on réduit par ce dernier agent une certaine quantité de bichlorure de platine contenant à peu près 0gr,120 de ce métal, et que le lendemain on ajoute du perchlorure de fer et un peu d'acide chlorhydrique, et que l'on fasse bouillir, après 2 ou 3 heures, tout le platine sera redissous. L'éponge de platine, le noir de platine bouillis avec du perchlorure de fer entretenu quelque peu acide par des additions successives d'acide chlorhydrique, finissent par disparaître au bout d'un temps qui varie suivant l'état de division du platine.

Voici la théorie de ce phénomène :

$$\underbrace{Pt}_{\text{Platine.}} + \underbrace{2Fe^2Cl^3}_{\text{Perchlorure de fer.}} = \underbrace{PtCl^2}_{\text{Bichlorure de platine.}} = \underbrace{4FeCl}_{\text{Protochlorure de fer.}}$$

Cette observation, que l'on doit à MM. Bechamp et Saintpierre, est importante pour les analystes, car lorsqu'ils ont à traiter des alliages de platine où se trouvent des métaux précipitables par le protochlorure de fer, ils s'exposent à perdre du platine à cause de la présence du bichlorure de fer qui se forme en vertu de l'action réductrice du protochlorure de fer sur les métaux qui accompagnent le platine.

Ainsi donc le platine réduit le bichlorure de fer, passe lui-même à l'état de bichlorure et se dissout.

Le bichlorure de platine peut être considéré comme un chloracide, par suite de sa facilité à se combiner avec presque tous les chlorures moins électro-négatifs que lui. Parmi les chlorures doubles (*chloroplatinates*) qu'il peut former, les plus importants sont ceux de *potassium* et d'*ammoniaque*. Tous les deux sont jaunes, cristallisent en octaèdres, sont insolubles dans l'alcool absolu, et à peine solubles dans l'eau. Mais ils sont décomposables par la chaleur : le premier laisse un résidu formé de platine et de chlorure de potassium, le second ne laisse que du platine à l'état spongieux. Ayant une composition bien connue, ils servent à doser la potasse et l'ammoniaque des sels solubles. Le *chlorure double de platine et de potassium* a pour formule KCl, PtCl² [1] :

[1]

K = 16,03 Cl = 14,52	Chlorure de potassium.........	30,55
2Cl = 29,04 Pt = 40,41	Bichlorure de platine.........	69,45
100,00		100,00

le *chlorure double de platine et d'ammoniaque* a pour formule $AzH^3HCl,PtCl^2$. [1]

729 *bis.* **Encre pourpre indélébile au bichlorure de platine pour marquer le linge.** — Parmi les applications du bichlorure de platine, il faut citer l'encre rouge pourpre pour marquer le linge, et dont l'indélébilité paraît certaine. Avant de se servir de cette encre, on trempe le linge dans une dissolution faite avec :

Carbonate de soude..... } Gomme arabique....... }	12 grammes.
Eau.....................	45 —

On fait sécher et on polit ; ensuite on prend de la dissolution de platine formée :

de Bichlorure de platine..	4 grammes.
d'Eau distillée...........	64 —

et on écrit sur la partie imprégnée. Lorsque l'écriture est sèche, on suit chaque ligne avec une plume trempée dans une dissolution composée :

de Protochlorure d'étain..	4 grammes.
d'Eau distillée...........	64 —

Aussitôt les caractères prennent une belle couleur pourpre, parfaitement inaltérable et résistant au savon.

PROTOCHLORURE DE PLATINE.

$PtCl = 134,08$ ou $1675,83$.

729 *ter.* **Préparation et propriétés du protochlorure de platine.** — Quand on chauffe graduellement le bichlorure de platine, il perd d'abord la moitié de son chlore et se change en protochlorure, qui renferme :

[1]

Az =	6,28	Hydrochlorate d'ammoniaque..	23,97
3H =	1,34		
H =	0,45		
Cl =	15,90		
2Cl =	31,80	Bichlorure de platine.........	76,03
Pt =	44,23		
	100,00		100,00

Platine..................	73,53
Chlore..................	26,47
	100,00

Il perd l'autre moitié à une température plus élevée et se réduit en platine.

Le procédé pour préparer le protochlorure de platine semble donc très-facile ; cependant, lorsqu'on veut un produit très-pur, il faut entretenir le bichlorure à une chaleur de 200° tant qu'il se dégage du chlore ; et cela exige une certaine adresse. Au reste, au moyen d'un bain d'huile il est facile de régler cette température.

Le protochlorure de platine est insoluble : bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en platine et en bichlorure.

Le protochlorure de platine a acquis une certaine importance scientifique, grâce aux travaux de Magnus, Gros et Reiset.

Il résulte de l'ensemble de ces travaux que ce produit peut se combiner avec l'ammoniaque et donner naissance à des cristaux jaunes ($PtCl,Az^2H^6 + aq$), qui deviendront une véritable base dès qu'on changera leur chlore pour de l'oxygène ($PtO,Az^2H^6 + aq$). Cette base chauffée à 100° perd de l'eau et de l'ammoniaque (PtO,AzH^3), conserve sa basicité et prend l'aspect d'une masse verte. Enfin, le protochlorure ammoniacal lui-même peut, en s'associant de l'oxygène, jouer le rôle d'une base [($PtCl,Az^2H^6$),O] : de sorte que si l'on combine ces différents composés avec des acides, on peut avoir trois séries de sels, dont l'une comprend les sels à base de protoxyde de platine biammoniacal, la seconde les sels de protoxyde de platine monoammoniacal, la troisième, les sels à base de protoxychlorure ammoniacal.

Ces composés remarquables peuvent être considérés comme du chlorure ou de l'oxyde d'ammonium modifiés par substitution ; ainsi

$$PtCl,Az^2H^6 + aq \ldots\ldots = Az \left\{ \begin{array}{l} H^2 \\ AzH^4,Cl + aq \\ Pt \end{array} \right.$$

$$PtO,Az^2H^6 + aq \ldots\ldots = Az \left\{ \begin{array}{l} H^2 \\ AzH^4,O + aq \\ Pt \end{array} \right.$$

$$PtO,AzH^3 \ldots\ldots\ldots\ldots = Az \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ Pt,O \end{array} \right.$$

$$PtCl,Az^2H^6 + O \ldots\ldots = Az \left\{ \begin{array}{l} H^2 \\ AzH^4,O \\ PtCl \end{array} \right.$$

OXYDES DE PLATINE.

$PtO = 106{,}58$ ou $1332{,}08$.
$PtO^2 = 114{,}58$ ou $1432{,}08$.

730. Préparation et propriétés du protoxyde et du bioxyde de platine. — Les deux chlorures de platine sont la source de presque tous les autres composés platiniques. Si l'on traite le protochlorure par la potasse caustique, on obtient une poudre noire qui est un *hydrate de protoxyde de platine*. Ce corps, convenablement chauffé, devient anhydre, et sa composition est alors représentée par la formule PtO.

Le *protoxyde de platine* est très-instable et n'offre aucun intérêt.

Quand on introduit dans une dissolution de bichlorure de platine un grand excès de potasse, il se forme un dépôt de chlorure double de platine et de potassium, qui, sous l'influence de la chaleur, se redissout, et dans ce cas il se décompose ; alors le platine n'est plus dans la liqueur sous forme de chlorure, mais bien sous celle de bioxyde (PtO^2) : dans cet état, pour le séparer, on n'a qu'à verser dans la dissolution une certaine quantité d'acide acétique ; il se produit un dépôt jaune brun de bioxyde de platine hydraté, qui noircit si on le chauffe, parce qu'il devient anhydre.

Le bioxyde de platine est aussi instable que le protoxyde : il n'est soluble dans les acides et les alcalis qu'autant qu'il est hydraté. Il peut être considéré comme un acide métallique, car avec la potasse il forme des combinaisons définies.

Les sels proprement dits, auxquels donnent naissance ces deux oxydes, sont incristallisables et presque tous très-instables : ils n'ont d'ailleurs aucune importance.

SULFURES DE PLATINE.

$PtS = 114{,}58$ ou $1432{,}08$.
$PtS^2 = 122{,}58$ ou $1532{,}08$.

731. Préparation du protosulfure et du bisulfure de platine. — Avec les deux chlorures, on prépare aussi les deux sulfures correspondants.

Si l'on fait digérer un sulfure alcalin avec du protochlorure de platine, on obtient le protosulfure (PtS). En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de bichlorure

de platine, il en résulte un précipité de bisulfure (PtS^2). On n'a rien à dire de bien utile sur ces deux composés, si ce n'est que le bisulfure de platine joue vis-à-vis des autres sulfures le rôle de sulfacide, de même que le bichlorure et le bioxyde remplissent, l'un le rôle de chloracide, l'autre celui d'oxacide.

RÉACTIONS DES SELS DE PLATINE.

732. **Caractères distinctifs des sels de platine.** — On distinguera les dissolutions de protochlorure de platine à la couleur verte du dépôt cristallin que l'ammoniaque y fera naître : ce dépôt est formé par du *protochlorure de platine ammoniacal* ($PtCl,AzH^3$). On reconnaitra, aussi au moyen de l'ammoniaque, les dissolutions de bichlorure de platine, car le précipité que le réactif y détermine est d'un beau jaune : c'est un chlorure double de platine et d'ammoniaque (chloroplatinate d'ammoniaque). Une réaction semblable peut être déterminée par la potasse dissoute. Les sels à base de protoxyde ne sont pas décomposés par la potasse ; ce réactif décompose les sels platiniques à base de bioxyde, en donnant lieu à un dépôt de platinate de potasse soluble dans un excès de réactif. L'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates décomposent les sels de platine en produisant des sulfures correspondants aux oxydes préexistants dans les sels. Tous les sels de platine sont décomposés par la chaleur.

ALLIAGES DE PLATINE.

733. **Alliages du fer et du cuivre avec le platine.** — Nous avons déjà dit que le platine s'allie facilement avec la plus grande partie des métaux. En effet, le fer, qui n'a pas beaucoup de tendance à former des alliages, s'unit cependant au platine en toutes proportions : il produit même des alliages dociles au marteau et susceptibles d'un beau poli. Le cuivre et le platine constituent aussi un alliage pouvant servir à faire les miroirs des télescopes. Le rhodium allié au platine forme une combinaison qu'on martelle et lamine sans difficulté, et qui a la propriété d'être inattaquable par l'eau régale. (Chapuis.)

L'histoire chimique du platine s'est beaucoup étendue dans ces derniers temps, grâce aux remarquables combinaisons de ce métal avec l'ammoniaque. Il serait difficile de comprendre leur

importance avant de s'être familiarisé avec la chimie des substances organiques, dont nous allons nous occuper.

RÉSUMÉ.

716. On obtient les épreuves au daguerréotype en exposant au foyer de la lentille de la chambre noire une plaque d'argent iodée ; ensuite en la soumettant à l'action de la vapeur de mercure, et enfin en la lavant avec une dissolution d'hyposulfite de soude.

717. La plaque iodée est une lame d'argent recouverte d'une couche très-mince et très-adhérente d'iodure d'argent : ce composé passe à l'état de sous-iodure par l'action de la lumière; dès lors il n'adhère plus au métal : il en résulte qu'une lame daguerrienne impressionnée inégalement par la lumière, se trouve enduite de sous-iodure d'argent avec différents états d'adhérence : si l'on expose cette lame à la vapeur de mercure, celle-ci se fixera aux parties recouvertes de sous-iodure et donnera lieu aux teintes blanches, en formant un amalgame ; l'hyposulfite de soude dissoudra ensuite tout ce qui recouvre la plaque moins l'amalgame; aux places où se trouve ce dernier correspondent les clairs, tandis que les ombres correspondront à l'argent poli mis à nu.

718. Les épreuves photographiques sur papier s'obtiennent en exposant au foyer d'une chambre noire un papier imprégné de sel d'argent pour le rendre impressionnable à la lumière. On a ainsi l'épreuve *négative*, sur laquelle l'image apparaîtra complétement dès qu'elle aura été mouillée avec une dissolution d'acide gallique. On l'appelle négative, car les clairs de l'image naturelle correspondent aux ombres de l'image photographique, et réciproquement. Si l'on superpose une épreuve négative à un papier impressionnable, et si l'on expose celui-ci à l'action de la lumière, il s'y formera une nouvelle image qu'on appelle *positive*, parce que ses ombres, correspondant aux clairs de l'épreuve négative, reproduisent les teintes de l'image naturelle. L'épreuve positive sera définitivement fixée par une dissolution d'hyposulfite de soude.

719 et **720.** La *photographie sur verre* se distingue par son épreuve négative qui n'est pas sur papier, mais bien sur une lame de verre recouverte d'une couche de collodion ou d'albumine.

721 et **721** *bis*. Lorsque le papier impressionnable ou le verre enduits de collodion ou d'albumine sont exposés au foyer de la chambre obscure, ils sont déjà imprégnés de sels d'argent qui, par l'action de la lumière, passent à l'état de sous-sels; les acides pyrogallique et gallique prononcent les teintes que la lumière a ébauchées en agissant sur les produits argentiques avec lesquels ils sont mis en contact, tandis que l'hyposulfite de soude, ou le bromure de potassium dissolvent tout ce qui n'a pas été impressionné par la lumière. Voilà pour le *cliché* ou *épreuve négative.* Pour l'épreuve positive les phénomènes sont encore les mêmes : le papier est imprégné de chlorure ou d'iodure d'argent; en l'impressionnant différemment et à travers le cliché, la lumière y reproduit l'image du cliché lui-même en donnant les clairs à la place des ombres, et récipro-

quement. L'hyposulfite de soude fixe l'image en enlevant les substances que la lumière n'a pas impressionnées.

722. Le *Platine* (Pt) fut connu en Europe vers la moitié du dix-huitième siècle sous le nom de *petit argent* ou d'*or blanc*.

723. On trouve le platine dans les sables d'alluvion analogues aux sables aurifères ; il est accompagné d'une multitude d'autres corps dont plusieurs sont aussi précieux et même plus précieux que le platine lui-même; tels sont l'or, l'iridium, le palladium, le rhodium. On isole le platine par l'eau régale, la dissolution est évaporée à sec et le résidu est repris par l'eau et mêlé à de l'hydrochlorate d'ammoniaque; il se dépose du chlorure double d'ammonium et de platine, qu'on calcine pour avoir définitivement l'*éponge de platine*. Celle-ci, par la chaleur et le martelage, ou par la fusion, est amenée à l'état de métal laminé.

724. Pour obtenir le platine pur sans trace d'iridium, on le transforme en double chlorure de potassium et de platine, et on le calcine après l'avoir mêlé avec du carbonate de potasse : le platine passe à l'état métallique et l'iridium à l'état d'oxyde; celui-ci n'étant pas attaqué par l'eau régale faible, on parvient à le séparer du platine qui se dissout facilement dans ce dernier réactif.

725 et **726**. La densité du platine est 21,50. Ce métal est dimorphe, malléable et ductile; il se laisse facilement forger au rouge blanc ; il ne fond qu'à une température très-élevée supérieure à celle de nos fourneaux ordinaires. Fondu, il répand des vapeurs, et si la masse est considérable, il présente le phénomène du rochage. Lorsqu'il est réduit à un état complet de division, il est noir et porte le nom de *noir de platine*.

727. Le platine est doué de la *faculté catalytique*, qui est d'autant plus prononcée que le métal est plus divisé. Un fil de platine chaud devient incandescent s'il est plongé dans une vapeur hydrocarbonée (alcool, éther, gaz d'éclairage, etc.); l'éponge de platine, frappée par un courant d'hydrogène en présence de l'air, rougit tellement qu'elle enflamme ce gaz; de là *les briquets à hydrogène*.

728. En calcinant du charbon ou de la pierre ponce imprégnés de bichlorure de platine, on obtient le *charbon platiné* ou la *pierre ponce platinée*. Ces corps peuvent remplacer l'éponge de platine dans beaucoup d'occasions.

728 *bis*. Le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium, l'eau régale, les oxydes facilement décomposables, le bisulfate de potasse, les azotates alcalins, la potasse et la soude attaquent plus ou moins le platine.

729. On prépare le *bichlorure de platine* ($PtCl^2$) en évaporant une dissolution de platine dans l'eau régale ; on obtient ainsi une masse cristalline rouge, dont la dissolution a une saveur styptique et une réaction acide. Le bichlorure de platine peut être considéré comme un *chloracide*, à cause de sa tendance à former des chlorures doubles dans lesquels il joue le rôle de chlorure électro-négatif.

729 *bis*. On peut marquer le linge avec une encre indélébile, en y traçant des caractères avec le bichlorure de platine, et en passant sur ces caractères une dissolution de protochlorure d'étain.

729 *ter*. En chauffant assez le bichlorure de platine pour qu'il perde

la moitié de son chlore, on obtient le *protochlorure de platine* ($PtCl$). Ce composé est insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique bouillant le dédouble en bichlorure de platine et en platine. En se combinant avec l'ammoniaque, il donne lieu à des composés remarquables, dont les fonctions chimiques les rendent comparables au chlorure et à l'oxyde d'ammonium.

730. Le protochlorure de platine traité par la potasse devient protoxyde (PtO), corps très-instable. Le bichlorure de platine traité à chaud par un grand excès de potasse se décompose et passe à l'état de *bioxyde de platine* (PtO^2) ; au moyen de l'acide acétique on le précipite de la liqueur où il se trouve dissous. Le bioxyde de platine est instable et peut être considéré comme un acide métallique.

731. Le protochlorure de platine mis en contact avec un sulfure alcalin se transforme en *protosulfure de platine* (PtS) ; un courant d'hydrogène sulfuré, qui traverse une dissolution de bichlorure de platine, donne lieu à un précipité noir de *bisulfure de platine* (PtS^2). Cette dernière substance est un sulfacide.

732. Les sels de *protoxyde de platine* ne sont pas décomposés par la potasse, tandis que les *sels de bioxyde* donnent, par ce réactif, un dépôt de platinate de potasse. L'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates décomposent les sels de platine et produisent les sulfures de ce métal. On reconnaît le protochlorure de platine au précipité vert que donne sa dissolution lorsqu'elle est traitée par l'ammoniaque. Ce même réactif précipite en jaune les dissolutions de bichlorure de platine.

733. L'alliage de platine et de fer est susceptible d'un beau poli, et il est malléable : le cuivre allié au platine sert pour faire les miroirs des télescopes. L'alliage de rhodium et de platine peut être façonné comme le platine lui-même, et il n'est pas attaqué par l'eau régale.

FIN DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

DU DEUXIÈME VOLUME.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

Corbeil. — Typ. et stér. de Crété.